

Министерство образования Республики Беларусь
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ГРОДНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ЯНКИ КУПАЛЫ»

В.А. ЛЮПО, В.В. ВОЙНА

РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ

Учебное пособие по курсам
«Методы исследования структуры веществ»,
«Молекулярная физика», «Физика диэлектриков
и полупроводников», «Материаловедение»
для студентов специальностей
Н 02.01.00 – Физика, Н 02.02.00 – Радиофизика,
Т 03.02.00 – Технология и оборудование высокоэффективных
процессов обработки материалов, Т 06.01.00 – Приборостроение

Гродно 2003

УДК 548.73(075.8)+573.531(075.8)

ББК 22.371.21

Л60

Рецензенты: кандидат физико-математических наук, доцент А.М.Колодинский;
кандидат технических наук, доцент А.В.Никитин

Рекомендовано Советом физико-технического факультета ГрГУ им. Я.Купалы.

Лиопо В.А.

Рентгеновская дифрактометрия: Учеб. пособие / В.А.Лиопо,
Л60 В.В.Война.— Гродно: ГрГУ, 2003. — 171 с.

ISBN 985-417-520-0

В пособии рассмотрены элементы теории рентгеновских лучей, даны характеристики рентгеновских аппаратов, используемых для структурного анализа. Описаны особенности рентгеновских дифрактометров, методика юстировки гониометров, принципы анализа порошковых и монокристаллических объектов. Рассмотрены алгоритмы рентгеновского фазового анализа. Приведены примеры использования рентгеновских дифрактометров для решения некоторых научных и практических задач.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся на физико-техническом факультете, и может быть использовано студентами и магистрантами, аспирантами, изучающими вопросы физики конденсированного состояния.

УДК 548.73(075.8)+573.531(075.8)

ББК 22.371.21

ISBN 985-417-520-0

© Лиопо В.А., Война В.В., 2003

ВВЕДЕНИЕ

Метод рентгеновской дифрактометрии за более чем полувековое существование нашел широкое применение как в научной, так и в производственной сферах. В настоящее время большое внимание уделяется не только традиционным проблемам (определение идеальных структурных моделей), но и исследованию индивидуальных структурных особенностей конкретного кристаллического индивида. В ряде случаев при исследовании связей структура-свойства можно использовать традиционные, отработанные за многие годы методы. В отдельных случаях необходимы дополнительные лабораторные методические разработки. Наиболее подробное изложение проблем и задач рентгеновской дифрактометрии приведено в работе Д.М. Хейкера и Л.С. Зевина «Рентгеновская дифрактометрия» (М.: Физматгиз, 1963. – 280 с.). Однако эта книга не переиздавалась и давно стала библиографической редкостью. Вопросы, связанные с практической рентгеновской дифрактометрией, обсуждались и в других изданиях, но они, к сожалению, по ряду причин практически недоступны читателю. В то же время вряд ли кто-нибудь будет согласен с утверждением, что современная структурная физика конденсированного состояния может развиваться без использования результатов рентгеновской дифрактометрии. Целью нашей работы является обсуждение приемов работы с дифрактометром, описание решаемых методом рентгеновской дифрактометрии задач. Учебное пособие предназначено для студентов, магистрантов, аспирантов, молодых исследователей, которым впервые потребовались элементарные знания о возможностях рентгендифрактометрии. В предлагаемое учебное пособие не включены разделы, относящиеся к кристаллографии. Предполагается, что читатель знаком с такими понятиями, как симметрия, сингония, точечная и пространственная группа, кристаллографические индексы и т. п. Сведения об основных кристаллографических (и кристаллохимических) представлениях можно получить из монографий и учебных пособий, в том числе и изданных в Гродненском государственном университете (Лиопо В.А. Матричная кристаллография. – Гродно: ГрГУ, 1998. – 78 с.; Лиопо В.А. Сборник задач по кристаллографии. – Гродно: ГрГУ, 2000. – 67 с.; Лиопо В.А. Сборник задач по структурной физике твердого тела. – Гродно: ГрГУ, 2001. – 117 с.). Мы не рассматривали методы высокотемпературной и низкотемпературной дифрактометрий, ничего не говорили о возможностях получения дифрактограмм от механически напряженных кристаллов, об исследовании структуры радиоактивных кристаллов, о малоугловой дифрактометрии. Можно указать и другие разделы, не вошедшие в пособие. Полагаем, что, получив основные сведения о методе рентгеновской дифрактометрии, начинающий исследовательскую деятельность специалист может углубить свои знания, обратившись к другим, более детальным научным публикациям.

1. РЕНТГЕНОВСКИЕ ЛУЧИ

Излучение, открытое Вильгельмом Конрадом Рентгеном в 1895 году и названное его именем*, на шкале электромагнитных волн (рис. 1) расположено между γ -лучами и ультрафиолетовой частью спектра. Длина волны рентгеновских лучей находится в области $10^{-2} - 10^2$ Е (1 Е = 1 Ангстрем = 10^{-10} м). Так как рентгеновские лучи на шкале электромагнитных волн примыкают к γ -лучам, то, говоря о рентгеновских лучах, зачастую используют термин γ -квант. Энергия γ -кванта определяется переходом электрона с одного энергетического уровня в атоме (например, с уровня j) на другой энергетический уровень (i):

$$h\nu = E_j - E_i = \Delta E_{ji} \quad (1)$$

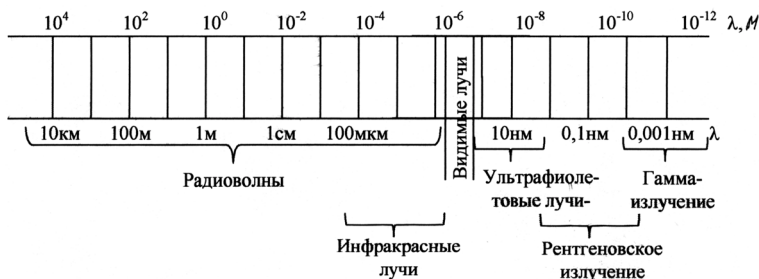


Рис. 1. Шкала электромагнитных волн

Разница энергий между соседними уровнями тем больше, чем меньше их номера. Следовательно, для получения рентгеновского излучения надо возбуждать внутренние оболочки атома. Если возбуждается К-оболочка, то есть электрон выбивается с самого нижнего уровня, то излучается К-серия, если L-оболочка, то L-серия и т. д. На рис. 2 приведена схема возникновения наиболее интенсивных линий К- и L-серии. Для получения линий этих серий необходимо возбудить соответствующие энергетические уровни (орбитали), для этого в подавляющем большинстве случаев используется электронный пучок с энергией электронов, превышающей энергию ионизации (возбуждения) соответствующего уровня. Электронные пучки создаются в устройствах, называемых электронными пушками (рис. 3).

*В ряде стран вместо термина «рентгеновское излучение» используется название «икс-лучи» (x-rays). Именно так это излучение было названо самим В.К.Рентгеном.

V-образный металлический катод разогревается специальным источником тока. Между катодом и анодом создается разность потенциалов U .

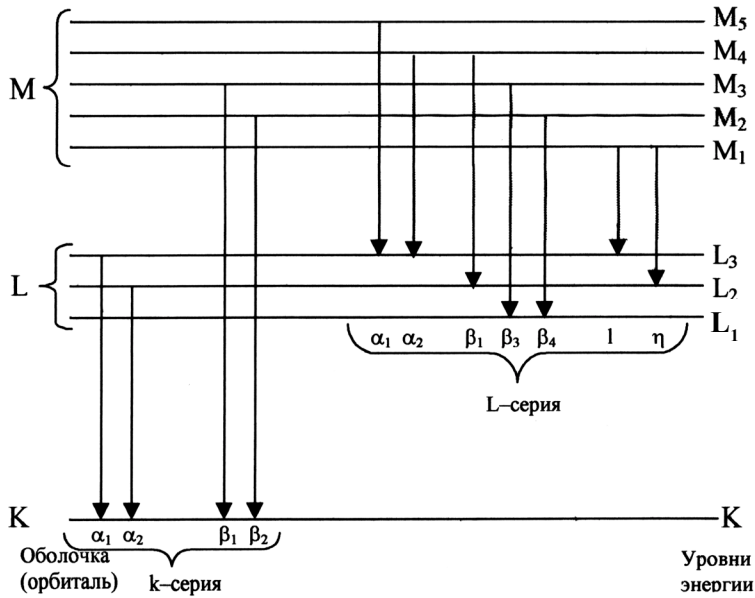


Рис. 2. Возникновение наиболее интенсивных линий К- и L-серий

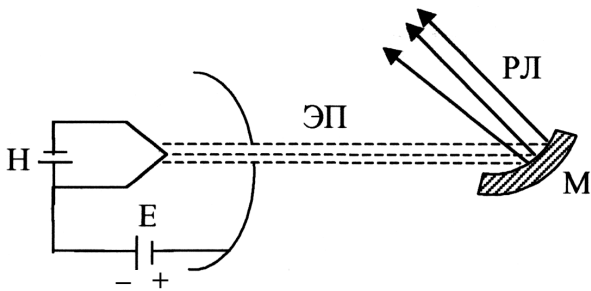


Рис. 3. Схема электронной пушки. Н – нагреватель катода, Е – источник ускоряющего напряжения, А – анод, ЭП – электронный пучок, М – мишень, РЛ – рентгеновский луч

Форма анода выбирается такой, чтобы электрическое поле было резко неоднородным. Наибольшее ускорение электроны получают в области, прилегающей к катоду, и пролетая через специальное отверстие в аноде, создают электронный пучок, который вызывает в образце возбуждение j -того энергетического уровня. Если энергия возбуждения E_i не больше энергии электронов (E_e), то

$$E_e = eU > E_j. \quad (2)$$

Для возбуждения флуоресцентного рентгеновского излучения можно использовать и рентгеновское излучение с частотой, превышающей частоту возбуждаемого рентгеновского излучения.

При облучении образца пучком электронов, наряду с рентгеновским излучением, возникающим в исследуемом образце и называемом характеристическим излучением, создается излучение при торможении электронов, которое называется тормозным. Типичная спектрограмма тормозного излучения приведена на рис. 4. Минимальная длина волны λ_{\min} определяется условием

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{e} U^{-1} = \frac{12,4}{U[kB]} \cdot \left(\overset{\circ}{\text{A}} \right). \quad (3)$$

λ_{\max} — длина волны, соответствующая рентгеновскому излучению с максимальной интенсивностью, примерно равна $\lambda_{\max} = 3\lambda_{\min}$. Следовательно, с увеличением ускоряющего напряжения и λ_{\min} , и λ_{\max} смещаются в область коротких волн, при этом $E(\lambda_{\max})$ увеличивается.

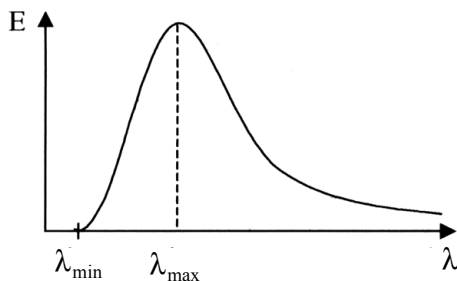


Рис. 4. Спектр тормозного излучения

Характеристическое рентгеновское излучение (как и оптические спектры) зависят только от структуры атомов. Зависимость частоты характеристического излучения (ν) от порядкового номера элемента (Z) определяется законом Мозли:

$$\nu = R \left(\frac{Z - S_n}{n} \right)^2, \quad (4)$$

где R – постоянная Ридберга, S_n – постоянная экранирования, зависящая от структуры атома, n – главное квантовое число.

В соответствии с законом Мозли $\sqrt{\nu}$ должен линейно меняться с увеличением Z , что полностью соответствует эксперименту. Естественно, зависимость $\sqrt{\nu} = f(Z)$ из серий (K, L, M и т. д.) определяется различными прямыми.

2. ИСТОЧНИКИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Основные способы получения рентгеновских лучей для структурных исследований связаны с использованием потока быстро летящих электронов. Ускорители электронов – бетатроны и линейные – используются для получения мощного коротковолнового рентгеновского излучения, применяемого, главным образом, в дефектоскопии. Но ускорители электронов громоздки, сложны в настройке и используются преимущественно в стационарных установках. Наиболее распространенным источником рентгеновских лучей является рентгеновская трубка.

По принципу получения электронных пучков рентгеновские трубки делятся на трубки с горячим катодом, (свободные электроны возникают в результате термоэлектронной эмиссии (рис. 3)) и трубки с холодным катодом (свободные электроны возникают в результате автоэлектронной эмиссии). Рентгеновские трубки обоих типов могут быть запаянными с постоянным вакуумом и разборными, откачиваемыми вакуумными насосами.

Наиболее распространены запаянные рентгеновские трубки с горячим катодом. Они состоят из стеклянной колбы и двух электродов – катода и анода (рис. 5). В колбе создается высокий вакуум (10^{-7} – 10^{-8} мм рт. ст.), обеспечивающий свободное движение электронов от катода к аноду, тепловую, химическую и электрическую изоляцию раскаленного катода.

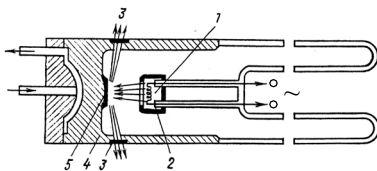


Рис. 5. Схема рентгеновской трубки БСВ-2. 1 – нить катода; 2 – фокусирующий колпачок; 3 – окно для выпуска рентгеновских лучей; 4 – защитный цилиндр; 5 – зеркало анода

Катод рентгеновской трубки состоит из нити накала и фокусирующего колпачка. Форма нити и колпачка определяется заданной формой фокусного пятна на аноде трубки – круглой или линейчатой. Нить из вольфрамовой спирали разогревается электрическим током до $2000 - 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$; для повышения эмиссионных характеристик нить часто покрывают соединениями тория.

Размеры фокусного пятна определяют оптические свойства рентгеновской трубки. Резкость изображения при просвечивании, а также точность рентгеноструктурного анализа тем выше, чем меньше размеры фокуса. Рентгеновские трубки с малым размером фокуса называются острофокусными.

Анод рентгеновской трубки представляет собой медный цилиндр, в торец которого впрессовано зеркало анода – пластинка из материала, в котором происходит торможение электронов. В рентгеновских трубках для просвечивания зеркало изготовлено из вольфрама, для рентгеноструктурного анализа – из того металла, характеристическое излучение которого будет использовано. Торце анода в рентгеновских трубках для структурного анализа срезан под определенным углом к оси анода (пучку электронов). Это делается с целью получить выходящий из трубки пучок с максимальной интенсивностью.

При ударе электронов о зеркало анода приблизительно 96% их энергии превращается в тепло, поэтому анодный цилиндр охлаждается протекающими водой или маслом.

Анод защищен специальным медным чехлом для задержания отраженных от анода электронов и защиты от неиспользуемых рентгеновских лучей. В этом чехле есть одно или несколько окошек для выхода рентгеновских лучей, в которые вставляются тонкие пластинки из бериллия, который практически не поглощает рентгеновское излучение, генерируемое в трубке.

Предельная мощность рентгеновской трубки P определяется мощностью проходящего через нее электрического тока

$$P = UI, \quad (5)$$

где U – максимальное напряжение, прилагаемое к рентгеновской трубке; I – максимальный ток, идущий через рентгеновскую трубку.

Реальная предельная мощность зависит от площади фокусного пятна (т. е. удельной мощности), материала анода и продолжительности работы трубки. Кратковременные нагрузки могут быть в десятки раз выше длительных. Электрические характеристики рентгеновских трубок описывают двумя зависимостями:

$$I_T = f(I_H) \text{ при } U_A = const; \quad (6)$$

$$I_H = f(U_A) \text{ при } I_H = const, \quad (7)$$

где I_T – ток через рентгеновскую трубку, получаемый при переходе электронов с катода на анод (анодный ток);

I_H – ток накала, разогревающий нить катода рентгеновской трубки;

U_A – напряжение, приложенное к рентгеновской трубке (анодное напряжение).

Эти зависимости показаны графически на рис. 6. Практически измеряемый ток через рентгеновскую трубку появляется лишь при достижении током накала определенной величины, соответствующей температуре нагрева нити 2000–2100 °С (рис. 6 а); повышение тока накала резко увеличивает температуру и количество испускаемых нитью электронов (эмиссионный ток). При постоянном токе накала и при низких напряжениях на анод попадают не все электроны эмиссии, а лишь их часть, тем большая, чем больше анодное напряжение. При определенном напряжении, зависящем от тока накала, все электроны эмиссии попадают на анод (режим насыщения), поэтому дальнейшее увеличение анодного напряжения не увеличивает анодный ток (он равен эмиссионному). Это предельное значение анодного тока называют током насыщения, и он тем выше, чем больше ток накала (рис. 6 б). Рентгеновские трубки работают в режиме насыщения при напряжениях в 3–4 раза выше номинального, т. е. необходимого для установления тока насыщения. Поэтому анодный ток регулируют в широких пределах, незначительно изменяя ток накала.

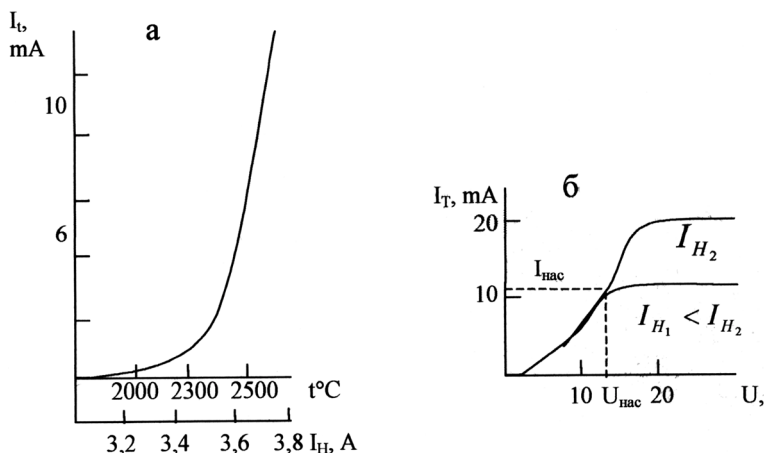


Рис. 6. Зависимость тока эмиссии I_T в рентгеновской трубке от температуры вольфрамовой нити, определяемой силой тока накала I_H (а); характеристика рентгеновской трубки при низких значениях тока накала (б)

Выпускаемые серийно трубки имеют условные обозначения, представляющие комбинацию чисел и букв. Первое число обозначает предельно допустимую мощность рентгеновской трубки. Далее идут буквы, которые характеризуют:

- первая – тип защиты от рентгеновских лучей и высокого напряжения (Р – трубка с защитой от рентгеновских лучей; Б – в защитном кожухе с защитой от рентгеновских лучей и электрически безопасная; отсутствие буквы означает отсутствие защиты);

- вторая – назначение трубки (Д – трубка для медицинского просвечивания и диагностики; Т – терапии; П – просвечивания материалов; С – структурного анализа; Х – спектрального анализа);

- третья – тип охлаждения (К – воздушное охлаждение; М – масляное; В – водяное; отсутствие буквы означает естественное охлаждение).

В обозначениях рентгеновских трубок для структурного анализа вместо анодного напряжения указывается материал зеркала анода, в качестве которого используются Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ag, W и некоторые другие чистые металлы. Например, трубка 0,7БСВ-2-Со имеет длительную мощность 0,7 кВт, безопасна, предназначена для структурного анализа, водяное охлаждение, тип 2, кобальтовый анод.

Трубка 0,4БПМ-2-120 имеет длительную мощность 0,4 кВт, безопасна, предназначена для дефектоскопии, масляное охлаждение, тип 2, анодное напряжение 120 кВ.

3. РЕГИСТРАЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

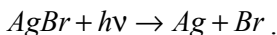
Для регистрации рентгеновских лучей применяются люминесцентный, фотографический, электрофотографический и ионизационный методы.

Люминесцентный метод наблюдения изображения на светящемся экране (рентгеноскопия) обладает очень большой производительностью, не требует затрат на фотоматериалы. Этот метод основан на свечении под действием рентгеновских лучей некоторых веществ и особенно люминофоров – веществ, дающих большой выход видимого излучения (флуоресценцию).

Наилучшим люминофором с желто-зеленым свечением является смесь 50% ZnS+50% CdS. Подобные люминофоры используют для изготовления экранов визуального наблюдения изображений в рентгеновских лучах (экраны для просвечивания в дефектоскопии и медицинской диагностике). Небольшие экраны применяют для настройки рентгеновских камер и юстировки гониометров рентгеновских дифрактометров.

Люминофор CaWO_4 (с сине-фиолетовым свечением) применяют для усиления фотографического действия рентгеновских лучей. Для этого экран плотно прижимают к эмульсии фотографической пленки, что позволяет резко уменьшить экспозицию при просвечивании (флюорография).

Фотографический метод регистрации рентгеновских лучей широко распространен и в настоящее время. Он обладает высокой чувствительностью и документальностью, но требует использования специальных фотоматериалов и их трудоемкой обработки. Рентгеновские пленки имеют двухсторонний слой эмульсии, содержащий значительно больше бромистого серебра, чем обычные фотоматериалы. Фотоэмульсия состоит из мельчайших (~ 1 мкм) кристалликов AgBr с присадками небольших количеств серы, что создает структурные дефекты. Поэтому возникают центры возбуждения скрытого изображения. При поглощении квантов рентгеновских лучей с энергией $\varepsilon = h\nu$ в эмульсии, как и при действии видимого света, идут процессы по схеме:



Скопление 20-100 атомов Ag образует устойчивый центр скрытого изображения, который способен проявляться под действием фотореагента – проявителя. Кристаллики, содержащие центры скрытого изображения, восстанавливаются до металлического серебра. Кристаллики AgBr, не содержащие таких центров и не восстановленные проявителем, вымываются из эмульсии закрепляющим раствором. В результате на фотопленке остаются только зерна металлического серебра. Число таких зерен и определяет плотность почернения фотоэмульсии, которое пропорционально экспозиции – произведению интенсивности излучения на время облучения.

Оценку плотности почернения на рентгенограммах производят визуально или более точно с помощью микрофотометров, которые позволяют записать и рассчитать кривую распределения плотности почернения.

Электрофотографический метод (ксерография) сохраняет многие преимущества фотометода, но более экономичен. Принцип его такой же, как у множительных аппаратов. Непосредственно перед рентгеновской съемкой в специальном устройстве потенциалом в 5-10 кВ заряжают пластину со слоем аморфного селена толщиной 100 мкм. Затем эту ксерографическую пластину экспонируют, как и в фотометод. При облучении за счет снижения сопротивления слоя селена заряд уходит с чувствительного слоя в количестве, пропорциональном экспозиции. В результате получается скрытое электростатическое изображение. Для его проявления наносят частицы порошка, заряженные противоположно знаку заряда селенового слоя. Чем больше заряд на данном участке, т. е. чем меньше интенсивность облучения, тем больше прилипает частиц. При необходимости перенесения изображения на бумагу применяют порошок, содержащий смолистые вещества. На проявленный напылением этого порошка чувствительный слой накладывают бумагу и в специальном устройстве заряжают ее потенциалом, противоположным заряду частиц порошка. При этом часть порошка переносится на бумагу. Изображение закрепляют парами ацетона, которые размягчают смолистые вещества и обеспечивают прилипание частичек к бумаге. С одной экспонированной пластины можно получить несколько копий. После разрядки и удаления остатков изображения селеновая пластина может использоваться повторно. Этот метод пока не нашел широкого применения в практике структурных исследований, но для решения задач дефектоскопии, особенно при микродефектоскопии на основе так называемых рентгеновских микроскопов, он начинает использоваться.

Ионизационный метод позволяет более точно измерять интенсивность рентгеновских лучей, но измерение проводится на небольшой площади, определяемой размерами входного окна счетчика и измерительных щелей. Поэтому для измерения пространственного распределения интенсивности рентгеновских лучей необходимо сканирование – перемещение счетчика по всей области углов рассеяния. Это ограничивает применение метода в дефектоскопии, где он широко используется только для измерения толщины, однако в рентгеноструктурном анализе этот метод практически вытесняет все остальные, несмотря на необходимость использования дорогостоящей электронной аппаратуры.

Ионизационный метод основан на ионизации атомов вещества при взаимодействии с квантами рентгеновских лучей. Если ионизация газа происходит в поле плоского конденсатора, то образовавшиеся ионы движутся к соответствующим электродам, и возникает ионизационный ток. При увеличении напряженности электрического поля на обкладках конденсатора скорость ионов увеличивается, поэтому уменьшается вероятность их нейтрализации при столкновении противоположных ионов, следовательно, возрастает ионизационный ток (рис. 7). При напряжении $U > U_1$ нейтрализация становится ничтожной, и ионизационный ток достигает насыщения.

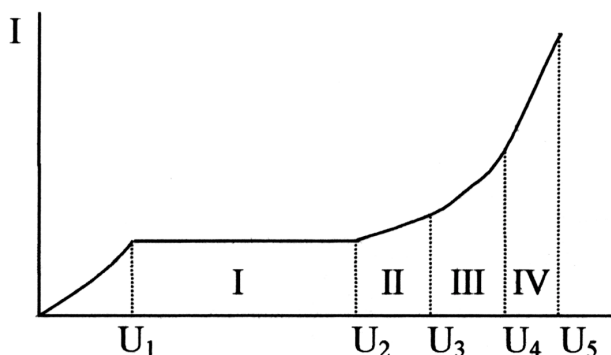


Рис. 7. Зависимость ионизационного тока I от напряжения на электродах U : I – область насыщения; II – область полной пропорциональности; III – область неполной пропорциональности; IV – область равных импульсов

При дальнейшем увеличении напряжения до $U = U_2$ ионизационный ток не увеличивается, возрастает лишь скорость ионов. При

$U > U_2$ скорость ионов становится настолько большой, что происходит ударная ионизация молекул газа. Ток начинает линейно возрастать с увеличением напряжения за счет газового усиления. Коэффициент усиления при напряжениях до $U \leq U_3$ может достигать 10^2 - 10^4 (область полной пропорциональности). При $U > U_3$ нарушается линейность газового усиления (область неполной пропорциональности). При $U > U_4$ возникает лавинный разряд. Дальнейшее повышение напряжения вызывает самостоятельный разряд.

Для регистрации рентгеновских лучей применяют приборы, работающие в различных областях газового разряда.

Ионизационные камеры работают в режиме насыщения. Скорость счета ионизационной камеры мала, всего $(1-2) \times 10^2$ импульсов в минуту, поэтому она используется редко.

Пропорциональные счетчики работают в режиме полной пропорциональности и особенно широко применяются для регистрации длинноволнового рентгеновского излучения. Например, с их помощью удалось зарегистрировать характеристическое излучение легких элементов, начиная с бериллия, — $\lambda_{K_\alpha} = 11,6$ нм.

Импульсы в пропорциональных счетчиках зависят от энергии ионизирующих частиц. Поэтому, применяя дискриминаторы, можно разделить импульсы, отвечающие квантам определенной энергии и, соответственно, определенным длинам волн рентгеновских лучей.

Газоразрядные счетчики работают в области равных импульсов, амплитуда которых не зависит от типа и энергии ионизирующих частиц, но здесь за счет лавинного разряда резко увеличивается ток до 10^{-3} Е. Это значительно упрощает регистрацию, но увеличивает «мертвое время» счетчика и уменьшает максимальную скорость счета до 5×10^2 имп/с против 10^6 имп/с для пропорционального счетчика.

Для гашения лавинного разряда в газоразрядный счетчик, называемый также счетчиком Гейгера, вводят «гасящие добавки»: органические вещества (этиловый спирт или метилаль) или галогены.

Свойства счетчика Гейгера определяются его характеристикой: зависимостью числа сосчитанных импульсов от напряжения на электродах счетчика (рис. 8). Счетчик начинает работать при определенном напряжении — потенциале зажигания U_1 . При повышении напряжения скорость счета быстро растет, затем на некотором участке от U_2 до U_3 , называемом «плато», становится почти постоянной.

Рабочее напряжение счетчика:
$$U_{\text{раб}} = \frac{U_2 + U_3}{2}.$$

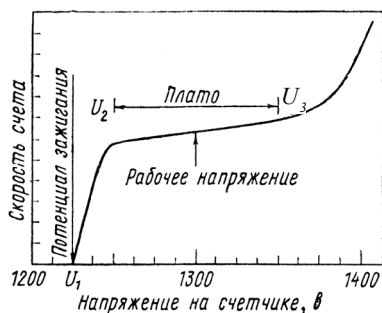


Рис. 8. Характеристическая кривая счетчика Гейгера

Конструктивное исполнение счетчика показано на рис. 9. Для рентгеноструктурного анализа используются газоразрядные счетчики МСТР-4 со слюдяным входным окном и СИ-4Р с бериллиевым входным окном. Однако в новых модификациях рентгеновских аппаратов с регистрацией излучения счетчиками обычно используются *сцинтилляционные* счетчики. Эти счетчики имеют достаточно большой срок службы, малое «мертвое время» и их скорость счета достигает 10^7 имп/с. Такой счетчик состоит из прозрачного люминесцирующего кристалла-сцинтиллятора (NaJ или KJ с примесью активатора Тl) и фотоэлектронного умножителя — ФЭУ. Квант рентгеновского излучения, попадая в кристалл-сцинтиллятор, выбивает быстрый фотоэлектрон, который, двигаясь в кристалле, ионизирует атомы. Возбужденные атомы испускают кванты видимого излучения, давая вспышку — сцинтилляцию, т. е. в кристалле люминофоре происходит преобразование рентгеновского кванта в световой. Этот процесс называется переизлучением. Свет, попадая на катод ФЭУ, выбивает фотоэлектроны, которые затем размножаются последовательно расположенными электродами (динодами) ФЭУ, усиливаясь в 10^8 раз до тока 10^{-6} А. Пропорциональная зависимость между ионизирующей способностью частицы (ее энергией) и амплитудой фототока позволяет с помощью амплитудных анализаторов выделять импульсы, отвечающие определенной длине волны рентгеновских лучей.

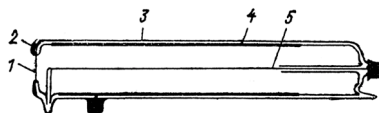


Рис. 9. Счетчик МСТР-4: 1 — входное окно; 2 — замазка; 3 — стеклянный корпус; 4 — медный катод; 5 — анод.

Для рентгеноструктурного анализа серийно выпускаются счетчики типа СРС – счетчики рентгеновские сцинтилляционные.

Рентгеновские аппараты, регистрация рентгеновского излучения в которых осуществляется счетчиками различных типов, называются рентгеновскими дифрактометрами. Прежде чем говорить об особенностях этих дифрактометров, кратко рассмотрим особенности всех рентгеновских аппаратов.

4. РЕНТГЕНОВСКИЕ АППАРАТЫ

Рентгеновские аппараты любых типов должны обеспечивать определенные условия:

- получение высокого напряжения, прикладываемого к аноду рентгеновской трубки и достаточного для возбуждения требуемой серии рентгеновского излучения для данного типа антикатада;
- питание катодных нитей рентгеновских трубок и ламп, выпрямляющих анодный ток;
- регистрацию рентгеновского излучения, которая в рентгеновских аппаратах, кроме дифрактометров, осуществляется с применением специальных устройств, называемых рентгеновскими камерами, в которых размещается и исследуемый образец.

Следовательно, все рентгеновские аппараты, кроме рентгеновских трубок, содержат в качестве основных частей высоковольтный трансформатор, трансформаторы накала рентгеновских трубок и кенотронов, пульт управления и регистрирующие устройства. В зависимости от назначения рентгеновские аппараты имеют различные высоковольтные схемы.

Бескенотронный рентгеновский аппарат для рентгеноструктурного анализа УРС-1,0 (УРС-55) – установка рентгеновская структурная с предельной мощностью на рентгеновской трубке 1 кВт, представляет собой аппарат настольного типа с малыми габаритами оперативного стола и пульта управления. Роль выпрямителя выполняет сама рентгеновская трубка типа БСВ-2. Она имеет два окна для выхода рентгеновских лучей и поэтому допускает одновременную установку двух рентгеновских камер. Высоковольтная схема аппарата выполнена с заземленным анодом (рис. 10 а), что обеспечивает полную защиту от высокого напряжения. Предельные режимы работы: напряжение – до 55 кВ, ток через трубку – до 30 мА. Графики зависимости напряжения и тока от времени даны на рис. 10 б.

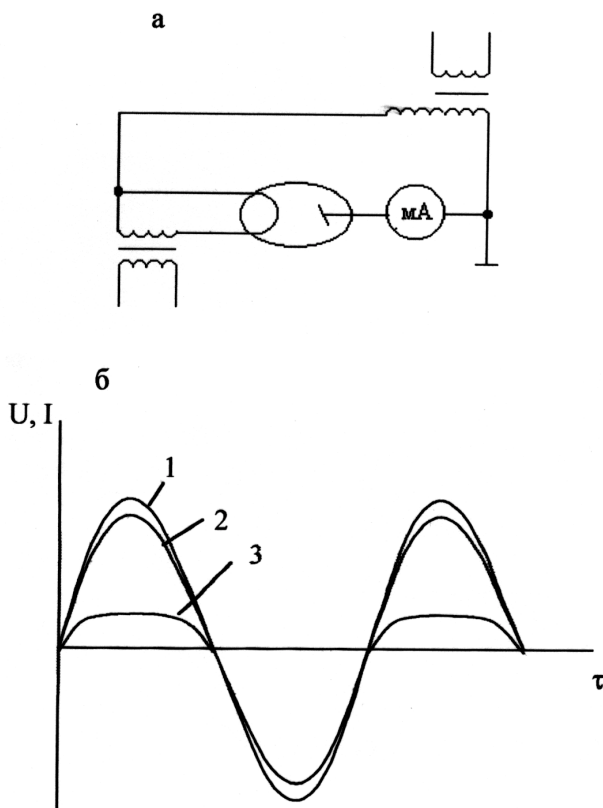


Рис.10. Бескентронный рентгеновский аппарат: *а* – схема высоковольтной части аппарата УРС-1,0; *б* – зависимости: 1 – напряжения на высоковольтном трансформаторе; 2 – напряжения на рентгеновской трубке; 3 – тока через рентгеновскую трубку

Оперативный стол представляет собой масляный бак, наполненный специальным высоковольтным трансформаторным маслом, в котором размещены высоковольтный трансформатор и трансформатор накала. На крышке бака смонтированы рентгеновская трубка с системой охлаждения и две подставки для рентгеновских камер, а также блокировки, исключающие работу аппарата при отсутствии охлаждающей воды или при снятой крышке высоковольтного трансформато-

ра. С помощью пульта управления устанавливают и контролируют режим работы аппарата.

На наклонной части пульта расположены: часы времени экспозиции и счетчик времени работы трубки; вольтметр для контроля напряжения сети и настройки аппарата; миллиамперметр контроля анодного тока; зеленый сигнал подключения установки к сети; красный сигнал включения высокого напряжения; кнопки «Пуск» и «Стоп» для включения и выключения высокого напряжения; ряд сигнальных неоновых ламп («Положение к пуску», «Перегрузка», «Нет подачи воды» и др.). На горизонтальной части пульта находятся: корректор-коммутатор «Сеть» на 7 положений; коммутатор «Напряжение» на 6 положений; реостат регулировки тока накала.

Однокенотронные полуволновые аппараты представляют собой кенотрон, включенный последовательно с рентгеновской трубкой. Это облегчает ее работу, запирая обратную полуволну напряжения и предотвращая появление обратных токов, разрушающих катод рентгеновской трубки.

Кенотрон по своему устройству похож на рентгеновскую трубку и состоит из накаливаемого током в 8-9 А катода, выполненного из вольфрама, и холодного анода. Вследствие большой электронной эмиссии внутреннее сопротивление кенотрона невелико, и падение напряжения на нем составляет около 2 кВ. Обозначение кенотрона состоит из букв КР (кенотрон рентгеновский), далее может стоять буква М (в случае работы кенотрона в масле) и число, указывающее предельное напряжение в киловольтах. Применяются также полупроводниковые выпрямители, отличающиеся простотой обслуживания и длительным сроком службы, но их стоимость довольно значительная.

Полуволновая схема используется в аппарате УРС-70 и аппарате для просвечивания РУП-60-20-1.

Аппараты с удвоением напряжения состоят из высоковольтного трансформатора, двух последовательно включенных конденсаторов большой емкости, двух кенотронов (или твердотельных выпрямителей) и рентгеновской трубки (рис. 11). Один вывод высоковольтной обмотки трансформатора присоединяется к средней точке двух последовательно соединенных конденсаторов. Другой вывод через два выпрямителя, включенных навстречу друг другу, присоединяется к двум противоположным пластинам конденсаторов. В такой схеме один из конденсаторов заряжается во время одного из полупериодов, другой – во время следующего, причем каждый раз до максимального напряжения высоковольтного трансформатора. Так как оба конденсатора включены последовательно, то между их вне-

шними пластинами, к которым подключена рентгеновская трубка, образуется удвоенное напряжение. При отсутствии тока через рентгеновскую трубку схема дает напряжение, равное двойному максимальному напряжению трансформатора; разрядке конденсаторов через обмотку трансформатора препятствуют выпрямители. Если конденсаторы разряжаются через рентгеновскую трубку, то напряжение понижается в процессе разрядки и за счет сдвига фаз на конденсаторах на полпериода становится слегка пульсирующим с двойной частотой по сравнению с первичным переменным током. Применяя стабилизирующие схемы, получают практически постоянное почти удвоенное высокое напряжение.

Схему удвоения применяют в аппаратах для просвечивания и для рентгеноструктурного анализа с фоторегистратцией (УРС-60, УРС-2,0) и с регистрацией счетчиками – (УРС-50ИМ; ДРОН-0,5; ДРОН-2,0 и др.).

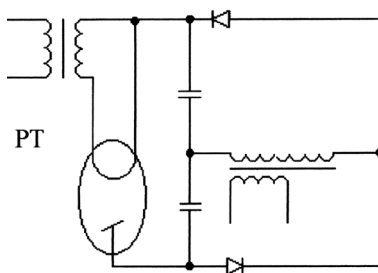


Рис. 11. Схема удвоения с постоянным напряжением

5. РЕНТГЕНОВСКИЕ ДИФРАКТОМЕТРЫ

Как уже говорилось ранее, рентгеновскими дифрактометрами называют установки для исследования атомно-молекулярной структуры веществ на основе рассеяния рентгеновского излучения. Этими веществами могут быть как кристаллические, так и некристаллические объекты.

Использование специальных приставок к дифрактометрам позволяет проводить анализ при высоких температурах, в вакууме или инертных атмосферах, при отрицательных температурах и измерять интенсивность рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами.

Во всех дифрактометрах предусмотрена возможность монохроматизации характеристического рентгеновского излучения, а в дифрактометрах с пропорциональными или сцинтилляционными счетчиками –

и возможность селективной регистрации квантов дифрагированного рентгеновского излучения с определенной энергией.

До настоящего времени в странах бывшего СССР используются рентгеновские дифрактометры УРС-50ИМ; ДРОН-0,5; ДРОН-1,0; ДРОН-2,0, ДРОН-3,0. В первом дифрактометре детектором рентгеновского излучения служит счетчик Гейгера, а в остальных – сцинтилляционный и пропорциональный счетчики. В последние годы появилась возможность приобретать дифрактометры, изготовленные в других странах, например, дифрактометры концернов «Simmens», «Phillips», «Rigaku Denky» и др.

В подавляющем большинстве рентгеновских дифрактометров общего назначения используется фокусировка по Брэггу-Брентано, основанная на следующем свойстве окружности.

Если из точки А, лежащей на окружности (рис. 12), направить пучок расходящихся лучей, то после отражения от этой окружности все лучи вновь соберутся в одной точке В, то есть осуществится фокусировка. Фокусировка, основанная на этом свойстве, позволяет использовать расходящийся первичный пучок рентгеновских лучей (для повышения светосилы установки) и вращать образец в собственной плоскости (для уменьшения эффекта крупнокристалличности исследуемого материала).

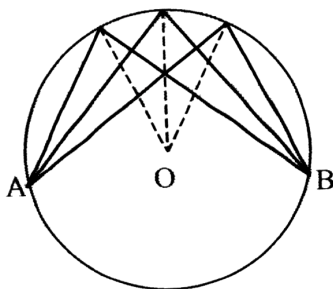


Рис. 12. Фокусировка на окружности

Фокусировка по Брэггу-Брентано (рис.13) основана на равенстве вписанных углов, опирающихся на одну и ту же дугу: фокус рентгеновской трубки F , поверхность образца P и приемная щель счетчика квантов S должны находиться на одной окружности – окружности фокусировки 1 (см. рис. 13).

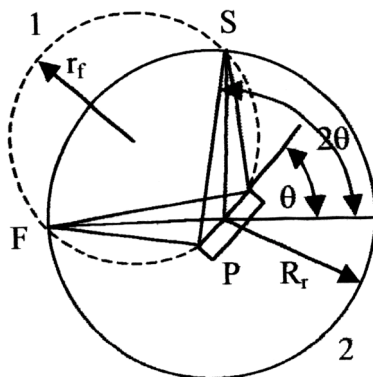


Рис.13. Схема фокусировки по Бреггу-Брентано

При повороте образца вокруг оси гониометра радиус окружности фокусировки r_f изменяется по условию $r_f = \frac{R_r}{2 \sin \theta}$, а точка фокусировки смещается по окружности 2 постоянного радиуса R_r — окружности гониометра. Очевидно, что для выполнения этого условия при повороте образца на угол $\Delta\theta$ необходимо повернуть приемную щель счетчика вокруг оси гониометра на угол $2\Delta\theta$, т. е. угловая скорость движения счетчика должна быть вдвое больше угловой скорости движения образца. Такое соотношение этих угловых скоростей обеспечивается с помощью редуктора гониометра.

Поскольку поверхность плоского образца лишь в одной точке (на оси гониометра) совпадает с окружностью фокусировки, то фокусировка по Бреггу-Брентано не является идеальной. Ее можно улучшить уменьшением горизонтальной (в плоскости окружности фокусировки) и вертикальной (в плоскости, перпендикулярной к окружности фокусировки) расходимостей пучка рентгеновских лучей, а искажения дифракционной картины вследствие нарушения условий фокусировки можно уменьшить за счет регулирования сечения регистрируемого счетчиком пучка дифрагированных рентгеновских лучей, уменьшая размеры входных щелей.

Горизонтальная расходимость изменяется за счет использования сменных вкладышей с разными размерами прорезей. Вертикальную расходимость первичного и дифрагированного рентгеновских лучей в дифрактометрах рентгеновских общего назначения ДРОН-1,0, ДРОН-2,0, ДРОН-3,0 уменьшают используя щели Соллера, представляющие

собой систему параллельных тонких металлических пластинок, расположенных на небольших и одинаковых расстояниях друг от друга.

Рентгенооптическая схема этих дифрактометров приведена на рис. 14. Рентгеновские лучи, выходящие из фокуса 1 рентгеновской трубки (находящегося на окружности фокусировки) и сформированные в первичный пучок системой ограничивающих щелей 2, 4 и щелью Соллера 3, попадают на исследуемый образец 5, плоскость которого является касательной к окружности фокусировки. Дифрагированные рентгеновские лучи от исследуемого образца через щели Соллера 6, приемную щель 7, находящуюся на окружности фокусировки, и ограничивающую щель 8 попадают в счетчик квантов.

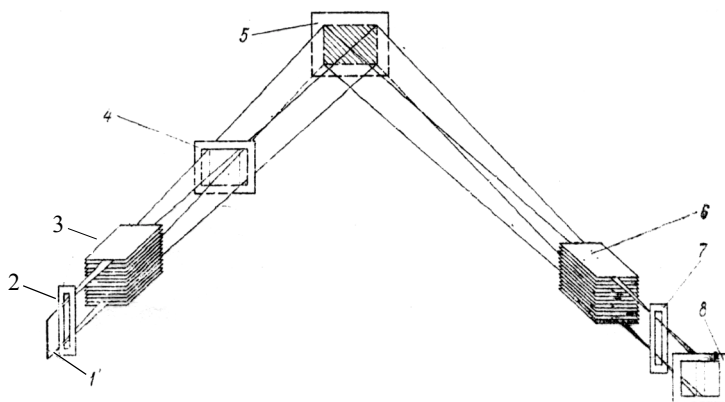


Рис. 14. Геометрия съемки при фокусировке по Бреггу-Брентано (заштрихована облучаемая поверхность образца). 1 – фокус рентгеновской трубки; 2, 4 – ограничивающие щели; 3, 6 – щели Соллера; 5 – образец; 7 – приемная щель; 8 – щель счетчика

Изменение ширины щелей 2 и 7 осуществляется за счет использования сменных вкладышей с шириной прорезей 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 мм. Для повышения светосилы дифрактометра используются рентгеновские трубки с линейчатым фокусом, располагаемым перпендикулярно к окружности фокусировки, поскольку при наличии щелей Соллера это не вызывает увеличение расходимости пучка рентгеновских лучей. Щель 4 позволяет ограничивать по вертикали рабочую длину линейчатого фокуса, используя сменные вкладыши с

высотой прорезей 2, 4, 6, 8, 10 и 12 мм. Щель 8 регулируется по высоте (от 0 до 12 мм) подвижной шторкой, что позволяет изменять интенсивность рентгеновского излучения, попадающего в счетчик.

Особенностью фокусировки по Бреггу-Брентано является то, что при регистрации рентгеновской дифракционной картины в отражающее положение выходят только кристаллографические плоскости, параллельные плоской поверхности исследуемого образца.

Среди рентгеновских дифрактометров общего назначения наиболее типичным является ДРОН-2,0, который мы рассмотрим подробнее. Дифрактометр ДРОН-2,0 (рис. 15) предназначен для выполнения широкого круга рентгеноструктурных исследований монокристаллов и поликристаллов различных материалов. Применение специальных приставок делает возможным проведение исследований с охватом области углов, начиная с 12° ; в температурных интервалах от $+20$ до $+2000^\circ\text{C}$ и от $+20$ до -180°C .

Основными частями дифрактометра ДРОН-2,0 являются: собственно рентгеновский аппарат, гониометрический блок, блок автоматического управления, электронно-вычислительное устройство, устройство вывода информации.

Собственно рентгеновский аппарат предназначен для получения рентгеновских лучей и состоит из рентгеновской трубки, устройств, предназначенных для регулирования и изменения напряжения и тока, блокировок, предохраняющих обслуживающий персонал от поражения электрическим током, а рентгеновскую трубку от перегрузки (например, от оплавления анода при отключении охлаждения). Анод рентгеновской трубки и генератор высоковольтного источника питания охлаждаются проточной водой с расходом не менее 3 л/мин.

Гониометрический блок размещен на плите и включает гониометр ГУР-5, подвижный кронштейн с механизмом юстировки и съемным кожухом рентгеновской трубки и специальную защиту оператора от рентгеновского излучения. Механизм юстировки предназначен для выведения фокуса рентгеновской трубки на нулевую плоскость гониометра, а съемный кожух рентгеновской трубки – для ее крепления и обеспечения радиационной и электрической безопасности оператора при работе дифрактометра.

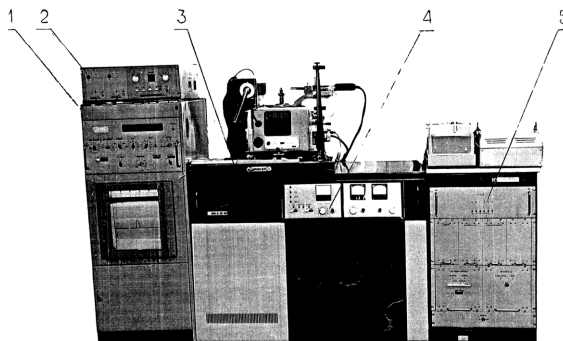


Рис. 15. Аппарат рентгеновский ДРОН-2,0. 1 – устройство электронно-вычислительное ЭВУ-1-4; 2 – блок автоматического управления БАУ; 3 – стойка дифрактометрическая с гониометром ГУР-5 и рентгеновской трубкой; 4 – источник питания высоковольтный ВИП-2-50-60М; 5 – устройство вывода информации УВИ-3М-1 с цифропечатающей машинкой и перфоратором

Защита оператора от рентгеновского излучения состоит из свинцового стекла и металлических подвижных секторов, расположенных перпендикулярно оси гониометра. По периметру этих секторов закреплены шторки из просвинцованной резины.

Гониометр предназначен для точного измерения углов поворота исследуемого образца и счетчика квантов относительно первичного пучка рентгеновских лучей и состоит из следующих узлов:

- корпуса с размещенной в нем кинематической схемой, обеспечивающей раздельное или совместное вращение образца и счетчика вручную или от электромоторчика;
- вращаемого вокруг оси гониометра держателя образца или специальной приставки;
- вращаемого вокруг той же оси кронштейна счетчика;
- системы отсчета углов поворота образца и счетчика с оптическим проектором;
- системы щелей со стороны рентгеновской трубки и перед счетчиком.

Кроме того, в гониометрическом блоке могут быть размещены приспособления для монохроматизации падающего или дифрагированного излучений.

Для проведения различного рода исследований гониометр ГУР-5 снабжен держателями неподвижных образцов, приставкой ГП-2 для

исследования кристаллографических текстур, приставкой ГП-3 для исследования монокристаллов, приставкой ГП-4 для вращения образцов в собственной плоскости.

Абсолютный отсчет угловых положений исследуемого образца и счетчика квантов может осуществляться только по шкалам гониометра.

Блок автоматического управления (БАУ) обеспечивает управление работой гониометрического ГУР-5 и электронно-вычислительно-го ЭВУ-1-4 устройств, а также вывода информации УВИ-3 в процессе измерения и регистрации дифракционной картины исследуемых образцов. Блок позволяет работать в двух режимах измерения скорости счета: непрерывном (перемещение счетчика квантов в заданном угловом интервале с регистрацией результата после отработки интервала) и дискретном (шаговое движение, или сканирование, с регистрацией результата после отработки каждого шага). Угловой интервал измерения, время измерения в каждой точке, число шагов сканирования и величина шага сканирования задаются оператором.

Угловые перемещения счетчика квантов в дифрактометре регистрируются фотодатчиком, находящимся в гониометрическом устройстве ГУР-5. При вращении счетчика вокруг оси гониометра с выхода фотодатчика через усилитель с дискретностью $0,01^\circ$ подаются импульсные сигналы на вход блока автоматического управления, где производится суммирование импульсов, формирование дискретных отметок и шага сканирования счетчика.

В непрерывном режиме регистрации из блока автоматического управления выдается сигнал угловой отметки, который фиксируется в виде штриха на диаграммной ленте самопишущего потенциометра.

Электронно-вычислительное устройство ЭВУ-1-4 содержит высоковольтные блоки детектирования, обеспечивающие питание счетчика квантов, и осуществляет усиление, амплитудную дискриминацию и счет сигналов, поступающих от этого счетчика. Скорость счета квантов (в имп/с) отсчитывается по шкале прямопоказывающего прибора интенсивметра или по блоку визуальной индикации пересчетного устройства. Скорость счета (интенсивность рентгеновского излучения) может регистрироваться в режиме фиксированного времени счета или в режиме накопления фиксированного числа импульсов.

Из блока интенсивметра сигналы поступают на вход самопишущего потенциометра для записи на диаграммной ленте. Одновременно с непрерывной записью интенсивности регистрируемого излучения на диаграммной ленте записывается угловая отметка перемещения счетчика квантов.

Устройство вывода информации УВИ-3 предназначено для фиксации данных об интенсивности регистрируемого рентгеновского излучения на ленте цифropечатающего устройства, на ленте перфоратора или на обеих лентах одновременно. Следует отметить, что форма записи результатов анализа на перфорационных лентах была предназначена для их непосредственного ввода во входные устройства БЭСВ, которые сейчас полностью заменены персональными компьютерами. Поэтому указанная форма записи в настоящее время не используется, но этот блок может быть использован для подключения дифрактометра к персональному компьютеру любого типа.

При шаговом режиме работы гониометра номер шага фиксируется в цифropечатающем устройстве. При записи картины рентгеновской дифракции на диаграммной ленте номер шага и, следовательно, угол дифракции (ϕ), равный удвоенному брегговскому ϑ ($\phi = 2\vartheta$), определяется перемножением числа отметок на интервал отметки или перемножением числа шагов на величину шага сканирования.

Начальное абсолютное значение углового положения счетчика записывается от руки на лентах самопишущего потенциометра, цифropечатающего устройства или перфоратора.

Дифрактометр ДРОН-2,0 обеспечивает работу с одной или двумя одновременно включенными рентгеновскими трубками.

Питание дифрактометра осуществляется от трехфазной сети переменного тока частотой 50 ± 1 Гц, напряжением 380/220 В с допустимым отклонением $\pm 10\%$ от номинального значения; потребляемая мощность не более 5,5 кВА, максимальное высокое напряжение на трубке – 50 кВ, максимальный анодный ток – 60 мА; нестабильность высокого напряжения и анодного тока в диапазоне от 15 до 50 кВ и от 4 до 60 мА после двух часов прогрева – 0,03%.

Радиус R_r гониометра – $R_r = 180$ мм (см. рис. 13). Диапазон углов перемещения счетчика квантов – от -90 до $+164^\circ$. Точность установки и измерения углов при раздельном вращении образца и счетчика квантов – $\pm 0,005^\circ$. Скорость вращения счетчика квантов – $\frac{1}{32}, \frac{1}{16}, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1, 2, 4, 8, 16$ град/мин. Интервалы перемещения счетчика в шаговом режиме – 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 1,00°.

Угловая отметка на ленте самопишущего потенциометра осуществляется по шкале гониометрического устройства, по отметкам на диаграммной ленте самопишущего потенциометра, по порядковым номерам шагов сканирования на ленте цифropечатающего устройства или на ленте перфоратора.

Интенсивность дифрагированного рентгеновского излучения регистрируется прямопоказывающим прибором интенсиметра, блоком

визуальной индикации пересчетного устройства, на ленте самопишущего потенциометра, на ленте цифроречастотного устройства, на ленте перфоратора.

Основная аппаратная погрешность измерения интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения не превышает 0,5%.

6. ЮСТИРОВКА ГОНИОМЕТРА РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА

Гониометрические, то есть угломерные устройства рентгеновских дифрактометров или просто гониометры, могут иметь свои особые конструктивные особенности. Для примера на рис. 16 приведен гониометр с держателем плоских образцов. Несмотря на некоторые различия, все гониометры имеют общие геометрические особенности, заключающиеся в следующем.

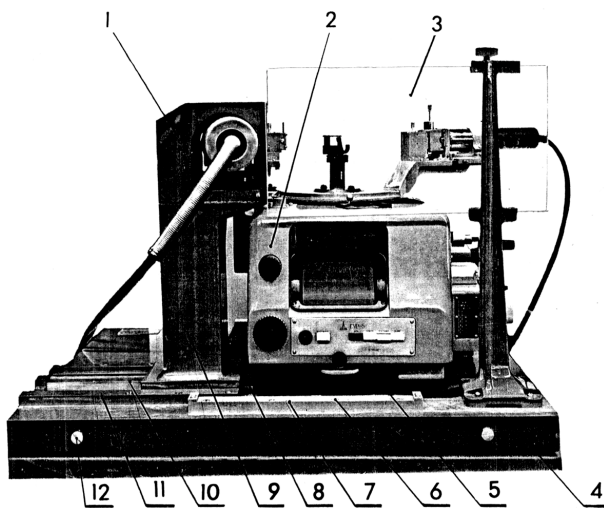


Рис. 16. Гониометр ГУР-5 рентгеновского дифрактометра ДРОН-2,0 с держателем плоских образцов: 1 – съемный кожух; 2 – гониометр ГУР-5; 3 – защитное стекло; 4 – плита; 5 – плита гониометра; 6 – винт; 7 – планка; 8 – упор; 9 – кронштейн; 10 – шпонка; 11 – планка; 12 – винт

Так как в гониометрах должно выполняться условие фокусировки, а счетчик может зарегистрировать интенсивность рентгеновского луча только для фиксированного угла рассеяния, то необходимо осуществлять как вращение счетчика, так и вращение образца. Совпадение этих осей вращения гарантируется заводом-изготовителем и невыполнение этого условия делает гониометр непригодным к работе. Ось вращения образца и счетчика должна находиться строго на отражающей поверхности образца при любом его положении, и через эту ось должен проходить первичный рентгеновский луч. Геометрическая схема, необходимая для успешной работы гониометра, приведена на рис. 17. В этом случае говорят, что условие юстировки (от латинского *justus* – правильный) выполнено. При этом нормаль к отражающей плоскости образца должна лежать в плоскости первичного и отраженного лучей и быть перпендикулярной оси гониометра.

При произвольной установке образца нули счетчика и образца по шкале гониометра могут не совпадать с нулевой отметкой. Кроме того, отражающая плоскость образца может не совпадать с осью гониометра.

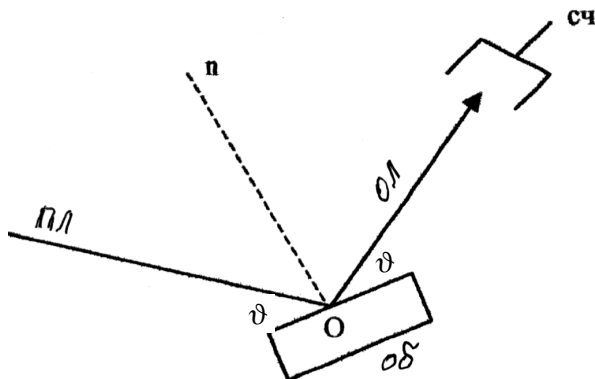


Рис. 17. Геометрическая схема гониометра. О – ось вращения образца (об) и счетчика (сч), пл – первичный и отраженный лучи соответственно, n – нормаль к отражающей плоскости образца, ϑ – угол Вульфа-Брэгга

На начальном этапе необходимо определить нулевые положения счетчика и образца. Для этого используются прилагаемые к гониометру юстировочные щели*. Для определения нулевого положения счет-

*Если щель отсутствует, ее легко изготовить из стеклянных полос, проложив между ними кусочки лезвия безопасной бритвы

чика и образца щель устанавливается в держатель образца (рис. 18 а). Счетчик отводится от первичного пучка. Затем поворотом образца достигается положение щели, когда через нее проходит первичный луч, который фиксируется с помощью флуоресцирующего экрана. По шкале образца фиксируется угловое положение (φ). Затем вручную столик образца с установленной на нем щелью поворачивается на угол 180° (рис. 18 б), то есть по шкале гониометра установлен угол $\varphi + 180^\circ$. Если при этом первичный пучок проходит через щель, то угол φ определяет нулевое положение образца. Если при угле φ пучок идет через щель, а при угле $\varphi + 180^\circ$ он отсутствует, это значит, что ось гониометра не находится в требуемом положении относительно образца. Ручкой поворота образца добиваются прохождения луча при положении щели после поворота на 180° и фиксируется значение угла по шкале образца (φ). Величина

$$\Delta = \varphi - (\varphi - 180^\circ) \quad (8)$$

определяет степень разъюстировки образца (рис. 19).

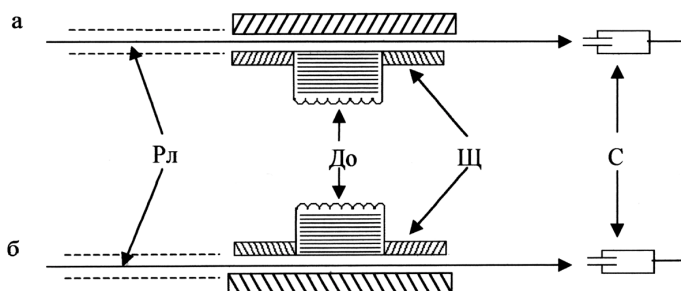


Рис. 18. Определение положений образца и счетчика с помощью щели

Как видно из рис. 19, если $\Delta > 0$, то держатель образца, то есть и отражающая плоскость образца, заходит за ось гониометра. В случае $\Delta < 0$ держатель образца не доходит до оси гониометра. Обнаруженное несовпадение оси гониометра с отражающей поверхностью образца устраняется либо перемещением держателя образца в горизонтальном направлении, перпендикулярном пучку, либо разворотом всего гониометра относительно трубки (обычно это небольшой угол, не превышающий $1^\circ \div 2^\circ$). Необходимо добиться положения образца, когда Δ станет равным 0. Только в этом случае угол φ определяет нулевое положение образца по шкале образца гониометра (угол α_0). Далее оп-

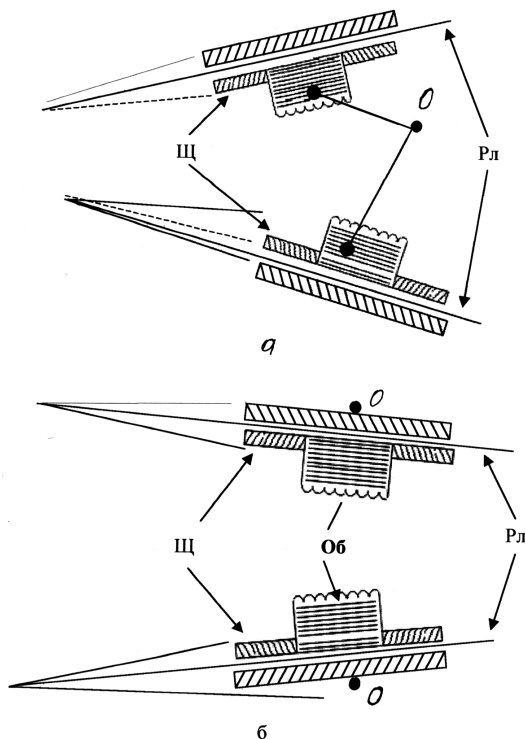


Рис. 19. Определение сдвига держателя образца от оси гониометра (О):
щ – юстировочная щель; рл – рентгеновский луч; а – держатель заходит за ось;
б – держатель не доходит до оси

ределяется примерное нулевое положение счетчика. Так как на этом этапе в щель счетчика предусматривается попадание первичного луча, что может вывести счетчик из строя, необходимо перед входной щелью поместить поглотитель (ослабитель) рентгеновского луча. Для этой цели можно использовать несколько слоев станиоли или любую тонкую, поглощающую излучение пластинку. Далее держатель образца вместе с юстировочной щелью устанавливается в положение α_0 , либо $\alpha_0 + 180^\circ$, и производится запись интенсивности рентгеновского луча при неподвижном образце и движущемся счетчике с фиксацией первичного пучка (рис. 20, а). Перемещать счетчик можно как из 1 в 2, так и в обратном направлении. Положение максимума на кривой интенсивности (рис. 20, б) определяет нулевое положение счетчика (β_0).

При правильной юстировке профиль кривой $I(\varphi)$ (рис. 20, б) должен быть симметричным и совпадать с профилем этой кривой при установке щели на угол $\alpha_0 + 180^\circ$.

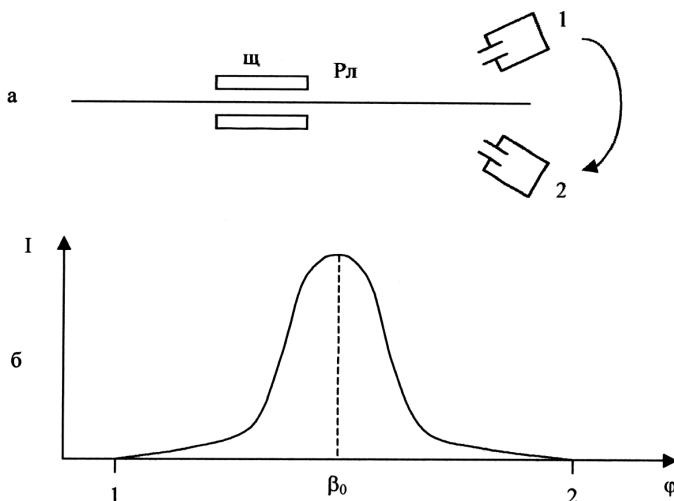


Рис. 20. Первоначальное (грубое) определение нуля счетчика: а – перемещение счетчика; б – кривая интенсивности, β_0 – нуль счетчика, φ – угловое положение счетчика, I – интенсивность рентгеновского излучения

Для более точного определения нулевого положения счетчика используется следующая методика. В держатель образца устанавливается изготовленный из металла (сталь, бронза, медь) клин (рис. 21) так, чтобы его ребро (R на рис. 21) совпадало с осью гониометра.

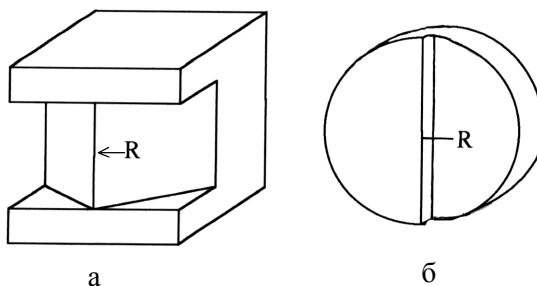


Рис. 21. Юстировочные клинья для различных приставок к гониометру: а – , б – для приставки при съемке без вращения и с вращением образца соответственно; R – ребро клина

При неподвижном образце измеряется зависимость интенсивности от углового положения счетчика, который перемещается в интервале углов от $\beta_0 + \delta$ до $\beta_0 - \delta$. β_0 – ноль счетчика, определенный с использованием юстировочной щели. Например, из «освещаемой» области в область тени, создаваемой клином (рис. 21). Оставив счетчик в позиции $\beta_0 - \delta$, необходимо развернуть держатель образца на 180° . Счетчик оказался в освещаемой рентгеновским лучом области. Далее при неподвижном образце счетчик перемещается от угла $\beta_0 - \delta$ до $\beta_0 + \delta$. При этом будет получена χ -образная кривая, пересечение ветвей которой точно определяет нулевое положение счетчика β_0 . При этом возможны случаи, приведенные на рис. 22. Из этого рисунка следует, что данная методика позволяет не только установить точное значение нулевого положения счетчика, но и уточнить положение держателя образца относительно оси гониометра. Отъюстированный гониометр характеризуется χ -образной кривой в рис. 22.

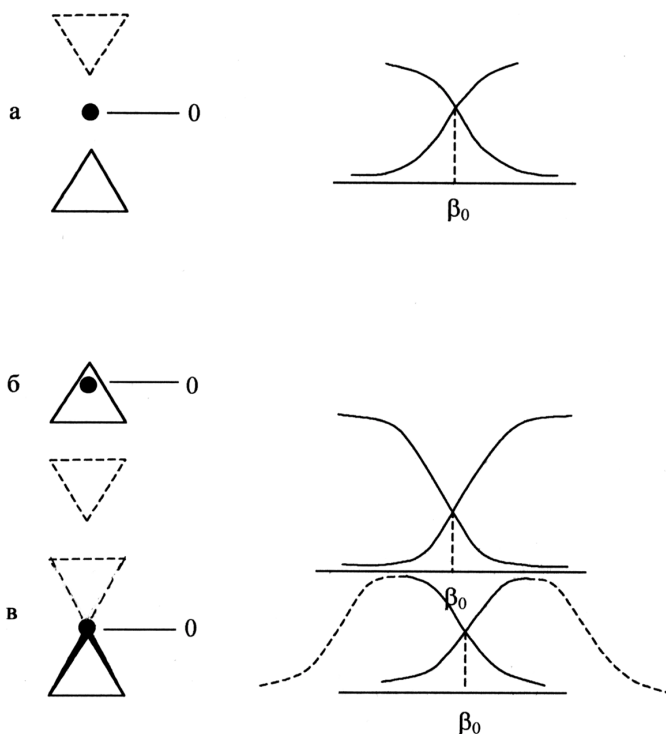


Рис. 22. Определение нуля счетчика (β_0) и проверка установки держателя образца

Если при использовании данной методики получилось так, что остальные ветви кривой имеют разную интенсивность (рис. 23), это указывает на несимметричность сечения первичного луча.

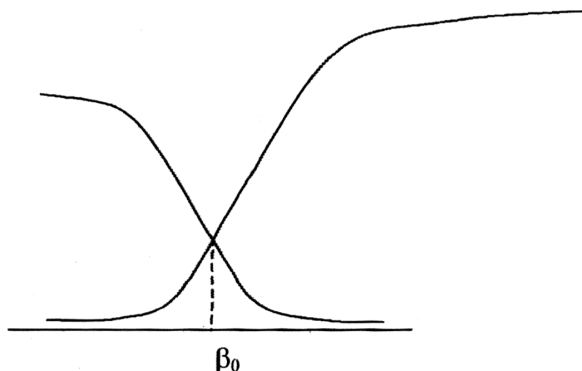


Рис. 23. χ - кривая при несимметричном сечении первичного рентгеновского луча

Если при юстировке будет получена кривая, подобная изображенным на рис. 22 а, б и рис. 23, то для достижения правильной работы дифрактометра необходимо устранить этот недостаток, в противном случае данные о профиле и угловом положении рефлекса на дифрактограмме будут неверными.

7. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С РЕНТГЕНОВСКИМ ДИФРАКТОМЕТРОМ

При работе рентгеновского дифрактометра существуют две группы факторов, на которые необходимо обращать внимание.

1. Рентгеновский дифрактометр, как и любой рентгеновский аппарат, – это аппарат с высоким электрическим напряжением. Полностью собранный рентгеновский дифрактометр является электрически безопасным, так как все токоведущие части как высокого, так и низкого напряжения закрыты и недоступны для прикосновения. Для обеспечения безопасности от поражения электрическим током необходимо следить, чтобы были закрыты все стенки высоковольтного блока, чтобы не было дефектов в кабеле, питающем рентгеновскую трубку.

Запрещено выполнять какие-либо ремонтные работы при включенной электрической цепи.

2. Все рентгеновские аппараты, в том числе и рентгеновские дифрактометры, являются источниками ионизирующего излучения. При закрытых шторах окон рентгеновской трубки дифрактометр является радиационно-безопасным для обслуживающего персонала. Рентгеновский дифрактометр снабжен поглощающим рентгеновское излучение экраном из стекла, содержащего соли свинца. Радиационная защита должна обеспечиваться дополнительными экранами так, чтобы при любом положении сотрудника между ним и выходным окном трубки, а также образцом обязательно был защитный экран. Особое внимание на требования техники радиационной безопасности надо обращать при юстировке гониометра.

Желательно исключать случаи, когда в помещении, где работает дифрактометр, находятся сотрудники. На период съемки рентгенограммы сотрудники должны покидать помещение. Если присутствие сотрудников необходимо, то надо сделать так, чтобы за работающим на дифрактометре человеком мог наблюдать и другой сотрудник, чтобы при необходимости он мог оказать требуемую помощь.

Все работающие на дифрактометре, как и на других рентгеновских аппаратах, должны в обязательном порядке пройти инструктаж по технике безопасности, который осуществляет официально утвержденный для этого специалист.

8. ПОЛУЧЕНИЕ И РАСЧЕТ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКТОГРАММ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

Приготовление образца.

Поликристаллический нетекстурированный образец должен иметь форму прямоугольной или круглой пластинки с ровной поверхностью. Образец устанавливается вертикально. Если образец представляет собой металлическую пластину, минеральный шлиф или любой другой объект с ровной поверхностью, то его непосредственно ставят в держатель и осуществляют съемку дифрактограммы. Если образец является порошком, то его запрессовывают в кювету глубиной $0,5 \pm 1,5$ мм, либо наклеивают на ровную подложку. При использовании клеящего вещества следует иметь в виду, что рассеяние на этом веществе может внести какие-то изменения в дифрактограмму. Поэтому требуется брать либо аморфное вещество, либо надо знать рентгенограмму этого клеящего вещества. Обычно рентгенограмма клеящего вещества снимается во всех случаях, что облег-

чает выделение линий и модуляций фона исследуемого объекта на дифракционной картине.

Выбор режима работы регистрирующей системы можно сделать по дифракционному пику от эталонного вещества, в качестве которого рекомендуется использовать α -кварц. После того, как включен дифрактометр, установлено высокое напряжение питания фотоэлектронного умножителя, указанное в паспорте счетчика квантов, и α -кварц выведен в отражающее положение, необходимо:

1. Закрывать окно на защитном кожухе рентгеновской трубки и подобрать порог дискриминатора, на $1 \div 1,5$ В превышающий амплитуду шумов (одна ступень дискриминатора соответствует 0,5 В).

2. Открыть окно на защитном кожухе и, варьируя коэффициент усиления, найти границы интервала, в котором регистрируемая интенсивность не зависит от коэффициента усиления в середине этого интервала. При работе дифрактометра регистрируемая интенсивность не должна превышать 10000 имп/с; ее уровень регулируется изменением либо величины анодного тока или высокого напряжения, либо высоты щели перед счетчиком квантов.

3. Установить ширину окна дискриминатора 0,5 В и, варьируя порог, построить кривую амплитудного распределения (рис. 24). Определить значение U_m , отвечающее максимуму кривой распределения, и полуширину кривой распределения ΔA . Установить ширину окна дискриминатора, равную $2\Delta A$, и нижний порог, равный $U_m - \Delta A$.

4. Перекрыть пучок рентгеновских лучей и измерить шумы схемы за 100 с. Если шумы окажутся больше указанных в паспорте блока детектирования, надо снизить высокое напряжение питания счетчика квантов на 20...30 В и повторить пункт 3.

Выбор геометрических условий съемки выполняется по схеме.

Держатель образца или специальная приставка, устанавливаемые на гониометре, должны соответствовать конкретным задачам исследования и размерам использованных образцов.

Размеры рабочих щелей выбираются, исходя из задач исследования и некоторых общих соображений. Если, например, требуется получить высокое разрешение дифрактограммы (желательное, в частности, при проведении фазового анализа), следует использовать узкие (0,25 или 0,5 мм) щели и ограничение пучка рентгеновских лучей по высоте. Для получения параллельного первичного пучка рентгеновских лучей щели у рентгеновской трубки должны иметь одинаковую ширину, а для получения расходящегося пучка первая из этих щелей

должна быть уже второй. Ширина щели перед счетчиком квантов должна быть не меньше горизонтальной проекции фокуса рентгеновской трубки (0,05 мм). Когда требуются только интегральные интенсивности дифракционных линий, перед счетчиком целесообразно использовать широкие (до 1,0 мм) щели.

Скорость вращения счетчика также выбирают в зависимости от целей исследования. Например, для точного определения местоположения или профиля дифракционной линии необходимо использовать минимальную скорость вращения счетчика. При этом нужно исходить из того, чтобы за время усреднения (т. е. постоянную времени) счетчик сместился не более чем на ширину своей приемной щели.

Регистрация дифракционной картины в дифрактограммах может быть осуществлена в режимах непрерывной записи без отметки, непрерывной записи с отметкой, шагового сканирования. При решении большинства задач используются два последних режима.

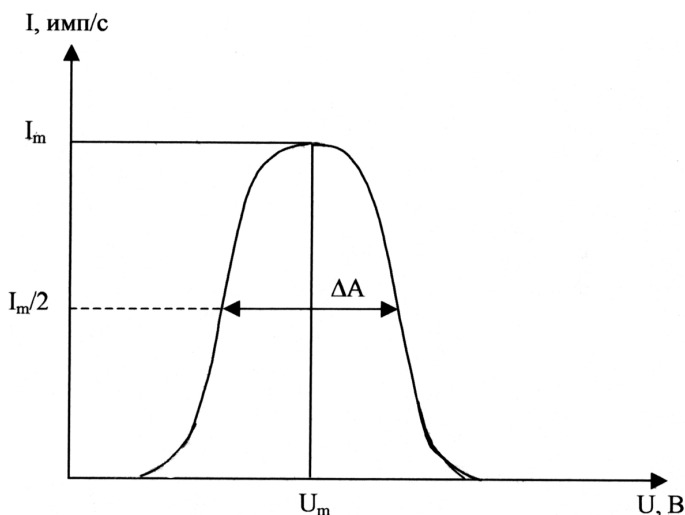


Рис. 24. Схема кривой распределения сигналов квантов по амплитудам

Для регистрации дифракционной картины в режиме непрерывной записи с отметкой необходимо:

- а) включить самопишущий потенциометр тумблером «Прибор вкл.»;
- б) установить на БАУ переключатель «Режим» в положение «Непрер.»;

в) нажатием соответствующей кнопки установить на БАУ необходимую отметку ($0,1^\circ$ или $1,0^\circ$), а поворотом дисковых переключателей – число шагов сканирования, превышающее 99 (например, 101);

г) нажать на пульте гониометра кнопки «Сканир.» и «Приставка» (при работе с приставками ГП-2 или ГП-4);

д) запустить двигатели гониометра и потенциометра одновременным нажатием кнопок «Сеть» и «Диаграмма».

- для регистрации на ленту перфоратора нужно включить устройство УВИ-3М-1 и перфоратор;

- для регистрации на ленту цифropечатающего устройства следует включить перфоратор и нажать кнопку «Печать»;

- при включенном перфораторе и нажатой кнопке «Печать» регистрация осуществляется одновременно на ленте перфоратора и ленте цифropечатающего устройства;

- регистрация по блоку визуальной индикации осуществляется параллельно с остальными способами регистрации.

Для регистрации дифракционной картины в режиме шагового сканирования необходимо:

- а) установить на БАУ переключатель «Режим» в положение «Дискр.»;

- б) выбрать и установить шаг сканирования;

- в) выбрать и задать способ регистрации;

- г) выбрать и задать род работы на устройстве ЭВУ;

- для регистрации в режиме постоянного времени счета тумблер «Индикация» установить в положение II;

- для регистрации в режиме набора постоянного числа импульсов тумблер «Индикация» установить в положение Iin #*;

- д) в зависимости от выбранного рода работы задать на устройстве ЭВУ необходимые экспозицию или число импульсов;

- е) нажать на пульте гониометра кнопки «Сканир.» и «Приставка» (при работе с приставками ГП-2 или ГП-4);

- ж) нажать на БАУ кнопки «Сброс» и «Пуск».

В подавляющем большинстве случаев регистрация дифрактограммы осуществляется ее записью на диаграммную ленту, что позволяет в большинстве случаев с достаточной точностью определять положения и интенсивности рентгеновских рефлексов. Рассмотрим случай, когда дифрактограмма получена с включенным отметчиком углов. На рис. 25 приведен фрагмент дифрактограммы с имеющимся рефлексом, который находится в интервале углов $\varphi \div \varphi + 1$. Угловое положение рефлекса R определяется следующим образом. Если скорость вращения счетчика равна ω град. мин⁻¹, а скорость протяжки

диаграммной ленты v мм/час (именно такие единицы измерения устанавливаются по шкале гониометра и электронного потенциометра), то при повороте счетчика на 1° диаграммная лента протягивается на $L = v/60$ мм (см. рис. 25). Для определения угла дифракции рефлекса

$$\varphi_R = 2\vartheta_R \quad (9)$$

(ϑ_R – брэгговский угол рефлекса R) необходимо измерить расстояние по горизонтали от максимума рефлекса до отметки φ , расположенной справа от R, то есть найти величину l (мм). Значение угла дифракции φ_R определяется по формуле:

$$\varphi_R = \varphi + (l/R) \quad (10)$$

Если расстояние от максимума рефлекса измеряется от отметки, лежащей слева от R, то есть находится l' (рис. 25), то

$$\varphi_R = \varphi + l' - (l'/R) \quad (11)$$

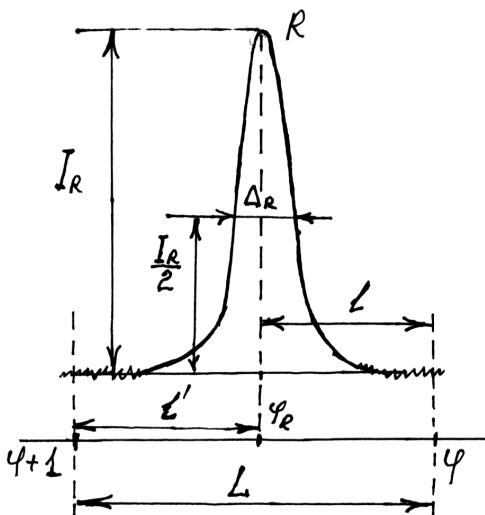


Рис. 25. Фрагмент дифрактограммы с рентгеновским рефлексом R

Кроме углового положения по дифрактограмме измеряется интенсивность рефлекса I_R . Через пилообразную линию фона проводится справа и слева от рефлекса плавная линия, ход которой интерполируется на участке под рефлексом. По вертикали измеряется расстояние от верхней точки рефлекса до линии фона (см. рис. 25),

что определяет относительную интенсивность рефлекса (I_R). Естественно, все рефлексы на дифрактограмме должны измеряться в одинаковых единицах. Обычно это миллиметры. Наряду с измерением

$\varphi_R = 2\vartheta_R$ и I_R в ряде случаев измеряется полуширина рефлекса (Δ_R), равная ширине рефлекса на половине его высоты (см. рис. 25). Как правило, форма рентгеновского рефлекса близка к форме треугольника с маленьким углом при его вершине. Если I_R , измерение которой описано выше, является максимальной интенсивностью рефлекса (I_m), то величина

$$I_m = I_R \cdot \Delta \quad (12)$$

определяет его относительную интегральную интенсивность, которая равна площади под рефлексом, ограниченным снизу линией фона.

Брэгговский угол рентгеновского рефлекса (ϑ_R) нужен для определения межплоскостного расстояния (d/n) кристаллографической плоскости (hkl), от которой получен рефлекс. (hkl) – это кристаллографические индексы плоскости, которые всегда целые числа. Их отношение равно отношению обратных отрезков, отсекаемых этой плоскостью от координатных осей кристаллографической системы координат ($x y z$)_k (рис. 26). Для определения hkl надо найти абсолютные значения отрезков x, y, z . Затем требуется определить их относительные значения в единицах линейных параметров ячейки кристалла (a, b, c), то есть найти $h/a, k/b, l/c$. Отношение этих обратных отрезков, выраженное в целых числах, определяет значения кристаллографических индексов

$$(x/a)^{-1} : (y/b)^{-1} : (z/c)^{-1} = (a/x) : (b/y) : (c/z) = h : k : l. \quad (13)$$

Например, плоскость (230) (читается: «два, три, ноль») отсекает от оси x_k отрезок, равный $a/2$, от оси y_k – $b/3$ и идет параллельно оси z_k .

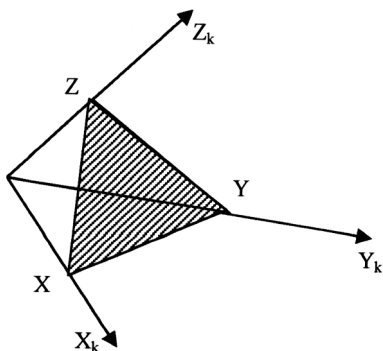


Рис. 26. Определение $hkl : h : l : k = (x/a)^{-1} : (y/b)^{-1} : (z/c)^{-1}$

Величины hkl определяются для того, чтобы можно было рассчитать параметры ячейки кристалла, которые в общем случае связаны с d/n и (hkl) так называемой квадратичной формулой:

$$\frac{1}{(d/n)^2} = \frac{\frac{h}{a} \begin{vmatrix} \frac{h}{a} & \cos \gamma & \cos \beta \\ \frac{k}{b} & 1 & \cos \alpha \\ \frac{l}{c} & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & \frac{h}{a} & \cos \beta \\ \cos \gamma & \frac{k}{b} & \cos \alpha \\ \cos \beta & \frac{l}{c} & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \frac{h}{a} \\ \cos \gamma & 1 & \frac{k}{b} \\ \cos \beta & \cos \alpha & \frac{l}{c} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix}} \quad (14)$$

здесь α, β, γ – угловые параметры ячейки; a, b, c – линейные параметры ячейки, (hkl) – индексы плоскости, d/n – межплоскостное расстояние.

Параметры решетки кристалла необходимы для решения многих научно-практических задач материаловедения, таких, например, как определение типа и концентрации твердых растворов, построение границ предельной растворимости на диаграммах фазового равновесия, изучение процессов распада пересыщенных твердых растворов, определение остаточных упругих напряжений, плотности, термических коэффициентов расширения и др.

Межплоскостное расстояние $\frac{d(hkl)}{h}$ определяется экспериментально по формуле Вульфа-Брэггов:

$$\frac{d(hkl)}{h} = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta}, \quad (15)$$

где λ – табличное значение длины волны рентгеновского излучения, определяемое веществом антикатада рентгеновской трубки, ϑ – брэгговский угол (см. (9)–(11)).

Дифференцируя уравнение Вульфа-Брэггов (15) по d, ϑ и λ , получим выражение для относительной погрешности $\Delta d/d$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \operatorname{ctg} \vartheta \Delta \vartheta, \quad (16)$$

(здесь знак дифференциала d заменен на Δ , чтобы избежать записи $d(d)$). $\Delta \lambda/\lambda$ – относительная погрешность в определении длины волны рентгеновского излучения; $\Delta \vartheta$ – абсолютная погрешность в определении угла дифракции.

При выбранном излучении погрешность в определении его длины волны можно не учитывать и тогда

$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \vartheta \Delta \vartheta. \quad (17)$$

Из уравнения (17) следует, что при фиксированном значении ϑ погрешность $\Delta d/d$ тем меньше, чем меньше $\Delta \vartheta$, а при одной и той же погрешности $\Delta \vartheta$ погрешность $\Delta d/d$ тем меньше, чем меньше угол ϑ , и стремится к нулю при $\vartheta \rightarrow 90^\circ$. Однако рефлексы, лежащие под углами $\vartheta \geq 85^\circ$, оказываются достаточно широкими, что значительно снижает точность определения угла ϑ . Поэтому прецизионной (т.е. позволяющей достичь определения периодов решетки с высокой точностью $0,01 \% \div 0,001 \%$) считают область углов $60^\circ < \vartheta < 85^\circ$.

Таким образом, наибольшей точности в определении периодов кристаллической решетки можно добиться за счет следующих приемов:

а) использования значений межплоскостных расстояний, рассчитанных по линиям рентгенограмм, лежащим в прецизионной области углов ϑ ;

б) применения совершенной экспериментальной техники и методов съемки и обработки рентгенограмм, дающих минимальную ошибку $\Delta \vartheta$ в определении угла ϑ ;

в) использования экстраполяции к углу $\vartheta = 90^\circ$.

9. ПОГРЕШНОСТИ В ОПРЕДЕЛЕНИИ УГЛОВ ДИФРАКЦИИ

Как и при всяких измерениях, при измерении углов ϑ имеют место случайные погрешности, которые можно учесть усреднением, и систематические погрешности, которые обусловлены, зачастую, неизвестными причинами и могут быть учтены, если эти причины установлены. Случайными являются погрешности, связанные с определением местоположения линий на рентгенограммах, а систематическими – обусловленные геометрическими и физическими факторами.

Случайные погрешности. При регистрации дифракционной картины с помощью дифрактометра можно достаточно точно записать на диаграмме самопишущего потенциометра или построить «по точкам» при шаговом сканировании профиль дифракционной линии и определить либо угол θ_{\max} , соответствующий максимуму дифракционной линии, либо Θ_c , соответствующий ее центру тяжести (рис. 27).

Метод определения θ_{\max} относительно прост, но оказывается неприемлемым в случае асимметричных дифракционных линий и дублетных K_α – линий с частично разрешенным дублетом. Кроме того, при измерениях θ_{\max} очень трудно, а часто и невозможно учесть систематические погрешности.

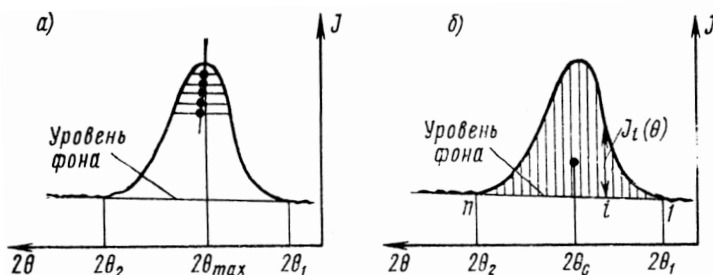


Рис. 27. К определению положения максимума θ_{\max} (а), положения центра тяжести Θ_c (б)

Отмеченных недостатков лишен метод определения Θ_c (рис. 27, б). Однако этот метод является значительно более трудоемким, и его применяют, когда требуется наибольшая точность в определении пе-

риодов кристаллической решетки. Если рефлекс симметричен, то $\theta_{\max} = \Theta_c$.

Так как измерение интенсивностей всегда производится с некоторой погрешностью, то с некоторой погрешностью определяются и положения центров тяжести дифракционных линий.

Случайная ошибка в определении Θ_c по дифрактограмме складывается из ошибок в расчете и в измерении положения центра тяжести:

$$\Delta 2\Theta_c = \Delta 2\Theta_c^{\text{расч}} + \Delta 2\Theta_c^{\text{изм}}.$$

Ошибка $\Delta 2\Theta_c^{\text{изм}}$, в свою очередь, складывается из ошибки $(\Delta 2\Theta_c)_\phi$, обусловленной фоном, и ошибки $(\Delta 2\Theta_c)_J$, обусловленной статистическими ошибками в измерении суммарной интенсивности. Основной из этих ошибок является ошибка, связанная с наличием фона на дифрактограмме.

Для достижения наибольшей точности в определении периодов решетки необходимо использовать значения межплоскостных расстояний, рассчитанные по дифракционным линиям, лежащим в прецизионной области углов θ . Получить ту или иную дифракционную линию в этой области углов можно при правильном выборе длины волны рентгеновского излучения.

При решении конкретных материаловедческих задач следует специально проанализировать, какое излучение надо использовать, чтобы на рентгенограммах исследуемых фаз получить хотя бы одну линию в прецизионной области углов θ . При этом необходимо учитывать сингонию исследуемого кристалла, так как от этого зависит, сколько параметров решетки нужно измерить. Для кубических кристаллов, у которых $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, квадратичная формула запишется в виде (см. (14)):

$$\frac{1}{(d/n)^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (18)$$

Для тетрагональных ($a = b$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

$$\frac{1}{(d/n)^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (19)$$

Для гексагональных ($a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$)

$$\frac{1}{(d/n)^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (20)$$

и так далее для остальных сингоний. Тригональная сингония имеет две установки координатных осей в кристаллографической системе:

R-установка $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$ и H-установка соответствует гексагональной сингонии. Моноклинная сингония – $a \neq b \neq c$,

$\alpha = \beta = 90^\circ$. Квадратичная формула для кристаллов триклинной сингонии приведена условием (14), так как для кристаллов этой сингонии никаких ограничений ни на линейные, ни на угловые параметры не накладывается.

Для кубических кристаллов с периодом кристаллической решетки a

$$\Delta d/d = \Delta a/a = -ctg\theta \cdot \sum_l \Delta\theta_l = f(\theta),$$

где $\sum_l \Delta\theta_l$ – сумма инструментальных смещений дифракционной линии, влияющих на точность измерения положения рефлекса.

Если известно межплоскостное расстояние, соответствующее дифракционной линии, лежащей под некоторым углом θ , то величина периода решетки $a_\theta = a[1 + f(\theta)]$.

При $\Theta_c > 60^\circ$ с достаточной точностью можно принять, что $f(\theta) = \cos^2 \theta$ и считать, что период a_θ является линейной функцией $\cos^2 \theta$. В таком случае следует определить положения центров тяжести нескольких дифракционных линий, лежащих под углами $\theta > 60^\circ$; для каждой из линий надо рассчитать значение a_θ , отложить эти значения в координатах $a_\theta = f(\cos^2 \theta)$ и провести экстраполяционную прямую (рис. 28). Для проведения этой прямой можно воспользоваться методом наименьших квадратов.

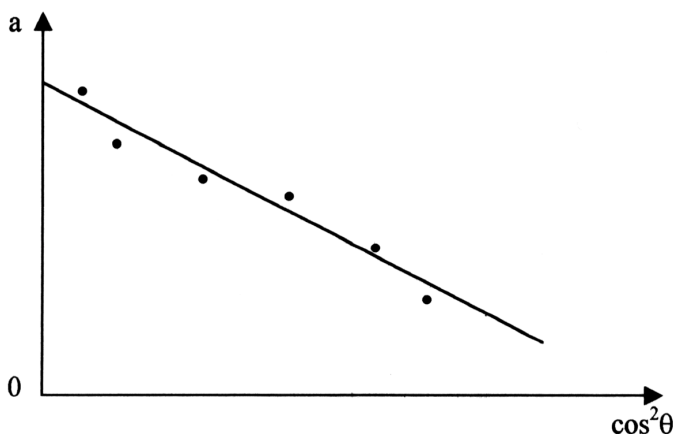


Рис. 28. Схема графической экстраполяции при определении периода кристаллической решетки с использованием функции $a_{\theta} = f(\cos^2 \theta)$

Пересечение экстраполяционной прямой с осью a_{θ} при $\theta = 90^\circ$, $\cos \theta = 0$ определяет значение $a_{\text{экстрем.}}$.

Если период решетки определяют с точностью до $2 \cdot 10^{-3}$ нм, то поправкой на преломление пренебрегают; если же случайная ошибка измерений меньше, то после того, как построен экстраполяционный график и найдено значение $a_{\text{экстрем.}}$, к этой величине прибавляют Δa_{np} , рассчитываемое по формуле:

$$\Delta a_{np} = 4,48 \cdot 10^6 (\lambda/a)^2 \sum Z, \quad (21)$$

где $\sum Z$ — сумма номеров всех атомов, входящих в элементарную ячейку кристалла.

Изменение температуры в течение рентгено съемки образца приводит (вследствие температурного расширения или сжатия) к изменению параметров его элементарной ячейки. Если $\Delta d/d$ — относительная погрешность в определении межплоскостного расстояния, которая ожидается в результате измерения, то очевидна необходимость соблюдения условия:

$$\alpha_t \cdot \Delta T < \Delta d/d, \quad (22)$$

где α_t — термический коэффициент линейного расширения исследуемого образца; ΔT — интервал колебаний температуры в течение дифракционного эксперимента.

Естественно, при проведении конкретных исследований необходимо учитывать требуемую точность определения межплоскостных расстояний и параметров ячейки, что позволит не учитывать ряд факторов, влияющих на ошибку измерения. Например, при фазовом анализе высокая точность определения брэгговских углов не нужно (см. раздел «Некоторые вопросы рентгеновского фазового анализа»).

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА РЕШЕТКИ КУБИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

Ранее уже говорилось о том, что решение многих прикладных и научных задач требует проведения предельно точных измерений периодов элементарной ячейки различных веществ. Его величина является важной характеристикой кристалла и зависит от ряда параметров: температуры, концентрации примесей и напряжений, возникающих при упругой деформации, а также от типа и количества дефектов. Измеряя с большой точностью периоды решетки при постоянной температуре, можно определить содержание растворенного элемента в твердом растворе, структурный тип, измерить упругие напряжения в материале. Сопоставляя периоды решетки одного и того же вещества, измеренные при разных температурах, находят коэффициенты термического расширения. Это особенно важно для поликристаллических веществ, расширение которых по разным кристаллографическим направлениям различно, а дилатометрические измерения на поликристаллах дают в этих случаях некоторые усредненные значения коэффициентов расширения и не позволяют выявить анизотропию этого свойства. По периодам решетки кристаллов можно определить, например, режимы закалки (см. 16.2). Анализируя изменения периодов пересыщенного твердого раствора при его распаде, можно установить закономерности кинетики этого процесса, вызывающего существенные изменения свойств сплава.

Приведенный далеко не полный перечень задач, которые можно решать путем точных измерений периодов решетки, показывает, насколько важна эта область прикладного рентгеноструктурного анализа. Не случайно поэтому методике прицизионного определения периодов уделяется большое внимание.

В основе методов индирования кристаллов любой сингонии лежит квадратичная формула (14). Из этого условия следует, что задача, связанная с индированием, то есть с определением кристаллографических индексов рефлексов, всегда математически некорректна. Для триклинных кристаллов ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – произвольные) при наличии N рефлексов на рентгенограмме число неизвестных равно $3N + 6$. Даже для простейшего случая (кубические кристаллы) число уравнений, равное числу рефлексов, всегда меньше числа неизвестных. Если рефлексов N , то есть число уравнений также равно N , число неизвестных (см. (18)) равно $3N + 1$.

Решение задачи для кубических кристаллов облегчается тем, что, во-первых, h, k, l – всегда целые числа, а во-вторых, определив $h^2 + k^2 + l^2 = H$, можно найти h, k, l перебором, что позволит определить форму $\{hkl\}$ или набор индексов плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием. Итак, квадратичную формулу кубического кристалла можно записать в виде (см. (18)):

$$\frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{H}{a^2}, \quad (23)$$

где $H = h^2 + k^2 + l^2$.

Из формулы (23) следует, что отношение обратных квадратов межплоскостных расстояний равно отношению суммы квадратов индексов плоскостей (hkl), то есть

$$\frac{1}{d_1^2} : \frac{1}{d_2^2} : \frac{1}{d_3^2} : \dots : \frac{1}{d_N^2} = H_1 : H_2 : H_3 : \dots : H_N. \quad (24)$$

Следовательно, для определения индексов необходимо найти $\frac{1}{d^2(hkl)}$ и затем отношение последовательности обратных квадратов межплоскостных расстояний надо выразить через отношение наименьших целых чисел H . Значения H позволяют найти hkl . Пример расчета рентгенограммы кубического кристалла приведен в таблице 1.

Таблица 1

Расчет рентгенограммы кубического кристалла меди
(излучение $Cu K_\alpha$ – фильтрованное)

№	$2\theta^\circ$	θ°	$d/n, \text{Å}$	$\frac{1}{(d/n)^2}$	H	hkl	I	Δ	$a, \text{Å}$	$\Delta a, \text{Å}$
1	43,33	21,66	2,087	0,2296	3	111	209	1,5	3,615	-0,0015
2	50,42	25,21	1,808	0,3059	4	200	112	1,4	3,616	-0,0025
3	74,17	37,08	1,277	0,6132	8	220	42	1,0	3,612	0,0015
4	90,00	45,00	1,089	0,8432	11	311	71	0,9	3,612	0,0015
5	95,17	47,58	1,043	0,9192	12	222	26	0,7	3,613	0,0005
6	117,0	58,54	0,9032	1,226	16	200	34	0,2	3,613	0,0005
7	136,5	68,25	0,8293	1,454	19	331	24	1,3	3,614	-0,0005
8	144,7	72,37	0,8081	1,531	20	420	25	2,0	3,613	0,0005

Отношение $\frac{1}{d^2}$ можно заменить отношением $\sin^2 \vartheta$, но обычно

берут именно $\frac{1}{d^2}$, так как без знания межплоскостных расстояний невозможно найти параметр ячейки a , даже при известных индексах (hkl) .

11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЯЧЕЙКИ БРАВЭ КРИСТАЛЛА ПО ЕГО ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКТОГРАММЕ

Структурная амплитуда рефлекса от плоскости (hkl) – $F(hkl)$, определяющая амплитуду рентгеновского луча, рассеянного на ячейке в направлении, определяемом вектором обратной решетки S , рассчитывается по формуле:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j), \quad (25)$$

где f_j – это величина, зависящая от вектора \vec{S} , то есть

$$f = f\left(\frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}\right) \text{ и ее значение приводится в специальных таблицах.}$$

Следовательно, интенсивность рефлекса $I(hkl)$, равная

$$I(hkl) = |F|^2 \cdot PLG \cdot K, \quad (26)$$

(PLG – «пээльже-фактор», K – совокупность ряда, иногда трудно указываемых факторов) зависит от состава, структуры кристалла и направления рассеянного луча.

В кристалле существуют кристаллографические плоскости с различными индексами. Однако, в зависимости от типа ячейки Бравэ, от плоскостей с определенными индексами получить рефлекс невозможно, так как волны, рассеянные на соседних плоскостях, всегда имеют разности фаз, равные π . Рассмотрим в качестве примера ячейки I , F и C типа (рис. 29).

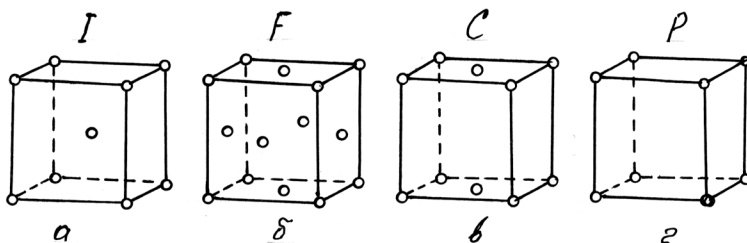


Рис. 29. Ячейки Бравэ: a – объемно центрированная; $б$ – гранецентрированная; $в$ – базоцентрированная; $г$ – примитивная

В I -ячейке, (или в объемноцентрированной ячейке), изображенной на рис. 29 a , ячейке принадлежит два узла решетки. Координаты

этих узлов, называемые базисом ячейки Бравэ, следующие: $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

Это означает, что при наличии в структуре атома j -того сорта с координатами $(xyz)_j$ обязательно будет атом того же сорта в абсолютно такой же кристаллохимической позиции, как и первый, но его коор-

динаты будут равны $\left(x_j + \frac{1}{2}\right)\left(y_j + \frac{1}{2}\right)\left(z_j + \frac{1}{2}\right)$. Суммирование в формуле (25) следует проводить по парам тождественных атомов, то есть для I -ячейки структурная амплитуда примет вид:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left\{ \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + zk_j) + \exp 2\pi i\left[h\left(x_j + \frac{1}{2}\right) + k\left(y_j + \frac{1}{2}\right) + l\left(z_j + \frac{1}{2}\right)\right] \right\},$$

или

$$F(hkl) = \left[1 + e^{\pi i(h+k+l)}\right] \cdot \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j). \quad (27)$$

Так как h, k, l – целые числа, то

$$e^{\pi i(h+k+l)} = \begin{cases} 1 & \text{при } h+k+l = 2n \\ -1 & \text{при } h+k+l = 2n+1 \end{cases}$$

при любом целом n . Другими словами, для кристаллов I -типа структурная амплитуда имеет вид:

$$F(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j), \quad (28)$$

причем суммирование проводится только по тем атомам, которые не связаны друг с другом базисом ячейки и $F(hkl) \neq 0$ только при четной сумме индексов: $h+k+l = 2n$. Если $h+k+l = 2n+1$, то интенсивности таких рефлексов равны нулю, поэтому последнее утверждение называется правилом погасания для кристаллов с ячейкой Браве I -типа.

Базисом гранецентрированной ячейки (F -тип) является совокупность гомологичных (равнозначных, кристаллохимически тож-

дественных) узлов с координатами: (000) , $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$, $\left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right)$, $\left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ (рис. 29). Следовательно, структурная амплитуда для F -ячейки (см. (25)) примет вид:

$$F(hkl) = \left[1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}\right] \cdot \sum_{j=1}^{N/4} f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j), \quad (29)$$

где j – индексы, не связанные базисом ячейки F -типа атомов в ячейке кристалла.

Если четность индексов h, k, l одинакова, то есть все они либо четные, либо нечетные, то

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/4} f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j). \quad (30)$$

Правило погасания для кристаллов с F -ячейками Бравэ следующие: рефлексы от плоскостей с индексами смешанной четности имеют нулевую интенсивность, то есть на рентгенограмме отсутствуют.

Кристаллы с ячейкой C -типа (базоцентрированные) характеризуются базисом: $(000), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$ (рис. 29, с), то есть формула для структурной амплитуды имеет вид:

$$F(hkl) = \left[1 + e^{\pi i(h+k)}\right] \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j). \quad (31)$$

Следовательно, на индекс l никаких ограничений не накладывается, а сумма $h + k$ может быть только четной.

Если рассматривается ячейка кристалла с алмазоподобной структурой, то расчет структурной амплитуды ведется по аналогичной схеме. Базис такой ячейки имеет вид:

$$(000), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right), \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right), \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right)$$

На правило погасания F -ячейки наложатся погасания, обусловленные узлами, центрирующими четыре из «осьмушек», попарно связанных телесными диагоналями ячейки кристалла.

На индексы рефлексов кристаллов с ячейкой P -типа (базис (000)) никаких ограничений не накладывается.

На рис. 30 приведены штрих-диаграммы, иллюстрирующие правила погасаний для кристаллов с различными ячейками. Так как эти правила определяются только ячейкой кристалла и не зависят от его сингонии, то расстояние между линиями зависит от параметров ячейки и на диаграммах рис. 30 не имеет реальных соотношений. На этом рисунке, наряду с кристаллами P -, I -, F -ячейками Бравэ, приведена схема последовательности рефлексов на рентгенограмме в кристалле с алмазоподобной (рис. 30, 5) и с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурами. Обратите внимание на то, что, если в I -ячейке форма, например, $\{211\}$ включает все плоскости с перестановкой ин-

дексов и знаков, то в *C*-ячейке (211) и (112) соответствует равным формам. Рефлекс (211) гаснет, так как $2+1=3$ (нечетное число), а рефлекс (112) проявится на дифрактограмме.

Индексирование кристаллов других сингоний значительно труднее, так как у средних сингоний для описания ячейки надо знать не

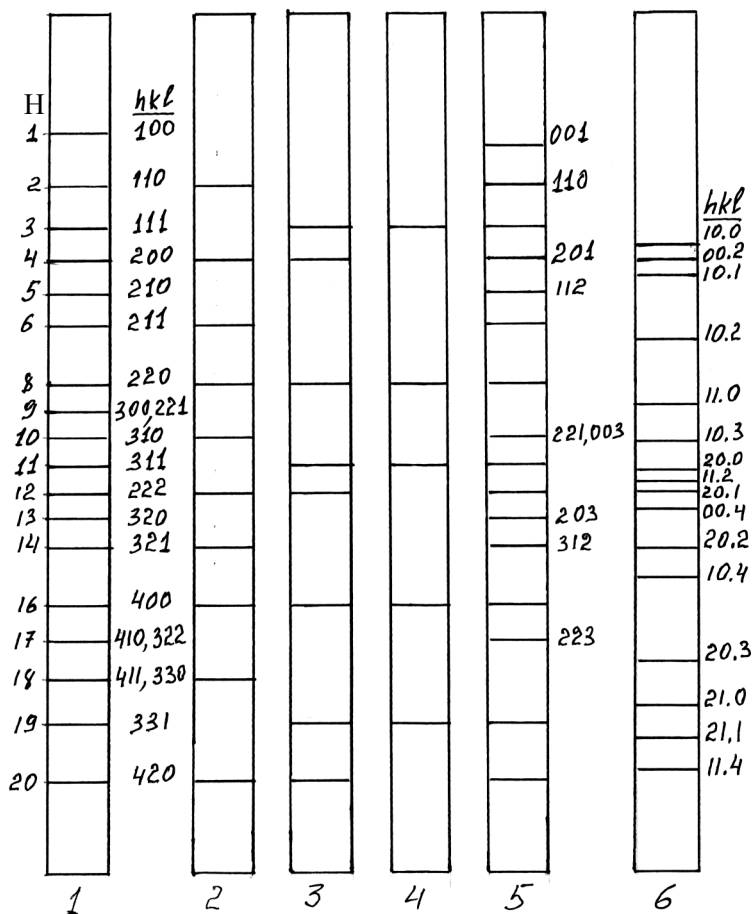


Рис. 30. Штрих-диаграммы рентгенограмм с ячейками Бравэ различных типов: 1 – *P*-ячейка; 2 – *I*-ячейка; 3 – *F*-ячейка; 4 – алмазоподобная точечная группа *Fddd*; 5 – *C*-ячейка; 6 – *P*-ячейка ГПУ структуры, $H = h^2 + k^2 + l^2$

один, как у кубических кристаллов, а два параметра. Это усложняет и квадратичную формулу и методы индцирования. У кристаллов низших сингоний количество неизвестных параметров возрастает: у ромбических кристаллов три неизвестных параметра (a, b, c) , у моноклинных – четыре (a, b, c, γ) , у триклинных – все шесть параметров $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ нуждаются в расчете, так как они могут принимать независимые друг от друга значения.

12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ФУРЬЕ НА ОСНОВЕ РЕНТГЕНДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Структурная амплитуда может быть представлена двумя формами записи (см. формулы (25) – (31)):

$$F(hkl) = \sum_{xyz} f_j \exp 2\pi i(hx + ky + lz); \quad (32)$$

$$F(hkl) = \int_{V_i} \rho(xyz) \exp 2\pi i(hx + ky + lz) dV.$$

Обе эти формулы отражают одинаковый физический смысл, но учитывают различный подход к рассеивающим центрам. Первая формула в качестве единичных рассеивающих центров рассматривает атомы, расположенные дискретно, т.е. в строго определенных точках с координатами x, y, z . Вторая формула предполагает в качестве единичных рассеивающих центров точки с электронной плотностью $\rho(xyz)$, которые образуют континуум, то есть $\rho(xyz)$ – непрерывная функция, имеющая трехмерную периодичность с периодом a, b, c и во всех точках дифференцируема по координатам x, y, z .

Для иллюстрации метода Фурье, широко используемого для исследования структур кристаллов, рассмотрим одномерный случай, когда электронная плотность изменяется только вдоль одного направления $\rho(X)$. Запись X (икс большое) означает, что взята абсолютная координата вдоль ребра a элементарной ячейки.

Итак, $\rho(X)$ функция непрерывна, дифференцируема и периодична, следовательно, ее можно разложить в ряд Фурье.

$$\rho(X) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \cos 2\pi n \frac{X}{a} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n \sin 2\pi n \frac{X}{a}. \quad (33)$$

Причем, как это показано в соответствующем разделе математического анализа:

$$A_n = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(X) \cos 2\pi n \frac{X}{a} dX, \quad (34)$$

$$B_n = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(X) \sin 2\pi n \frac{X}{a} dX$$

ряд (33) можно представить в несколько иной форме. Введем обозначения:

$$C_n = \sqrt{A_n^2 + B_n^2},$$

$$\operatorname{tg} \varphi_n = \frac{B_n}{A_n}. \quad (35)$$

Отсюда вытекает

$$A_n = C_n \cos \varphi_n,$$

$$B_n = C_n \sin \varphi_n. \quad (36)$$

Следовательно,

$$A_n \cos 2\pi n \frac{X}{a} + B_n \sin 2\pi n \frac{X}{a} = C_n \cos \left(2\pi n \frac{X}{a} - \varphi_n \right), \quad (37)$$

и формула (33) примет вид:

$$\rho(X) = \sum_{-\infty}^{\infty} C_n \cos \left(2\pi n \frac{X}{a} - \varphi_n \right). \quad (38)$$

Воспользуемся формулой Эйлера

$$\cos \alpha = \frac{e^{i\alpha} + e^{-i\alpha}}{2}.$$

Рассмотрим (37)

$$C_n \cos \left(2\pi n \frac{X}{a} - \varphi \right) = \frac{1}{2} C_n \left(e^{2\pi n i \frac{X}{a} - \varphi_{ni}} + e^{-2\pi n i - \varphi_{ni}} \right) =$$

$$= K_n \frac{1}{2} \left(\exp 2\pi i n \frac{X}{a} + \exp -2\pi i n \frac{X}{a} \right),$$

где $K_n = C_n (\exp i\varphi_n + \exp -i\varphi_n)$.

Заметим, что $K_n = K_{-n}$, $C_n = C_n$. Учитывая это, получим:

$$\begin{aligned}\rho(X) &= \sum_{-\infty}^{\infty} K_n \exp\left(i2\pi \frac{X}{a}\right) \\ K_n &= C_n e^{i\varphi_n} = C_n (\cos \varphi_n + i \sin \varphi_n) = A_n + iB_n \\ K_{-n} &= A_n - iB_n.\end{aligned}\quad (39)$$

Учитывая формулу (34), запишем:

$$K = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(X) e^{2\pi i \frac{X}{a}} dX. \quad (40)$$

Перейдем от абсолютной координаты X к относительной x .

$x = \frac{X}{a}$, $dX = a dx$ и заменим n на h . Пределы интегрирования в этом случае станут 0 и 1:

$$K_n = \int_0^a \rho(x) \exp 2\pi i h x dx.$$

Трехмерная функция $\rho(xyz)$ тоже может быть разложена в ряд, аналогичный ряду (33).

$$\rho(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l K_{hkl} \exp 2\pi i (hx + ky + lz) \quad (41)$$

xyz — относительные координаты атомов;

hkl — целые числа, причем, согласно выражению (40)

$$K_{hkl} = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \exp 2\pi i (hx + ky + lz) dx dy dz, \quad (42)$$

или

$$K_{hkl} = \int \rho(xyz) \exp 2\pi i (hx + ky + lz) dV.$$

Сравнивая формулы (42) и (32), убеждаемся, что $K_{hkl} = F_{hkl}$.

Итак, получена взаимосвязь между $F(hkl)$ и $\rho(xyz)$

$$F(hkl) = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \exp 2\pi i (hx + ky + lz) dx dy dz, \quad (43)$$

$$\rho(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp 2\pi i (hx + ky + lz). \quad (44)$$

В формуле (34) hkl изменяется от $-\infty$ до $+\infty$. Связанные таким образом функции называются трансформантами Фурье. Если известна формула для расчета $F(hkl)$, то формула для расчета $\rho(xyz)$ получается ее Фурье-трансформированием, т.е. надо поменять знак суммы на интеграл (или наоборот).

Используя ряд (44), можно по экспериментальным значениям $F(hkl)$ рассчитать электронную плотность в любой точке, а максимальное значение электронной плотности соответствует координате атома.

В принципе можно определить не только координаты атома, но и их порядковый номер, так как высота максимума электронной плотности зависит от числа электронов в атоме.

Итак, для нахождения электронной плотности необходимо использовать формулу (44), которую можно записать в несколько иных формах:

$$\rho(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l F_A \cos 2\pi(hx + ky + lz) + \sum_h \sum_k \sum_l F_B \sin 2\pi(hx + ky + lz), \quad (45)$$

$$\rho(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \alpha(hkl)], \quad (46)$$

$F_A, F_B, |F|$ – действительная, мнимая части и модуль структурной амплитуды соответственно, α – фаза структурной амплитуды.

Каждый член ряда ((44) – (46)) представляет собой гармоническую волну, и по смыслу, и по размерности соответствующую электронной плотности.

Рассмотрим одно излагаемых ряда $|F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \alpha(hkl)]$, которое строго соответствует определенной кристаллографической плоскости (hkl) . Причем, если $hx + ky + lz = const$, то электронная плотность имеет одно и то же значение.

Следовательно, каждое слагаемое в правой части рядов ((44) – (46)) действительно описывает волну электронной плотности вдоль направления, перпендикулярного плоскости (hkl) . Известно, что

$$hx + ky + lz = r^* \cdot r,$$

где r^* – вектор обратной решетки; r – вектор кристаллического пространства.

Так как $r^* = \frac{1}{d(hkl)}$, то период электронной волны равен

$d(hkl)$.

Зная $F(hkl)$, можно определить ρ в любой точке с координатами (xyz) . Для определения положения атома необходимо найти точку $M(xyz)$, где ρ_M имеет максимальное значение. Для определения координат атомов придерживаются весьма простых правил, которые можно проиллюстрировать на примере двумерного Фурье-ряда:

$$\rho(xy) = \sum \sum F(hk) \exp 2\pi i(hx + ky). \quad (47)$$

Пусть из эксперимента F и (hk) известны. Надо взять лист бумаги и в определенном масштабе изобразить параллелограмм, соответствующий элементарной (плоской) ячейке. Каждая сторона ячейки делится на n равных частей и через точки деления (n) проводятся прямые, параллельные сторонам параллелограмма. Части каждой стороны неодинаковы по абсолютной величине, но их относительные величины равны. Проведя такое разделение получим n^2 точек, координаты которых строго известны. Именно для этих точек и проводится расчет электронной плотности. При выборе числа n необходимо каждый раз исходить из учета линейных размеров рассматриваемой ячейки. Если n мало, то можно пропустить (просмотреть) атом, если же n слишком велико, то увеличивается объем расчетной работы. Если, например, на рентгенограмме есть p рефлексов, а $n=60$, то надо суммировать 3600 рядов по p слагаемых в каждом. Если же $n=100$, то уже надо суммировать 10000 рядов.

Рассчитав $\rho(xy)$ по всем точкам, прямо на листе бумаги представляют численные значения этой функции. Одинаковые значения ρ соединяют линией, называемой изолинией электронной плотности. Появляется как бы топографическая карта кристалла, только вместо высоты над уровнем моря стоит значение электронной плотности.

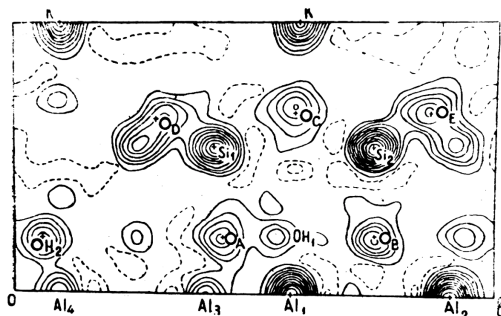


Рис. 31. Карта электронной плотности (на примере слюды-мусковита)

ти. На рис. 31 дан пример такой карты электронной плотности кристалла слюды.

Становится понятно, почему структурная амплитуда может быть измерена любыми единицами. Произвольность выбора единицы измерения скажется на значении $\rho(xy)$, но не на положении максимума этой функции. Построение трехмерной электронной плотности довольно трудоемко. Такую структуру нельзя изобразить на двухмерном чертеже. Поэтому в структурном анализе большое применение находят различные сечения и проекции электронной плотности.

Предположим, что требуется найти сечение электронной плотности плоскостью, параллельной координатной плоскости xy , проходящей на высоте z' . Следовательно, необходимо найти

$$\rho(xyz') = \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp 2\pi i(hx + ky + lz'), \quad (48)$$

$F(hkl)$ известны, z' фиксировано. В ряду (48) выделяется слагаемое $g(hk)$, не зависящее от z'

$$g(hk) = \sum_l F(hkl) \exp 2\pi i l z', \quad (49)$$

а затем рассчитывается

$$\rho(xyz') = \sum_h \sum_k g(hk) \exp 2\pi i(hx + ky). \quad (50)$$

Разделив ячейку по оси z на n частей, можно рассчитать n плоских сечений, а затем перейти к анализу электронной плотности в объеме элементарной ячейки. Сечения плоскостями, параллельными другим координатным плоскостям, строятся аналогичным образом.

Можно определить сечение электронной плотности произвольной плоскостью P , которая описывается уравнением:

$$z = Mx + Ny + Q. \quad (51)$$

Тогда $\rho(xyz)$ в этой плоскости рассчитывается по формуле:

$$\rho(xyz)_p = \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp 2\pi i[hx + ky + l(Mx + Ny + Q)]. \quad (52)$$

Линейные сечения определяют распределение электронной плотности вдоль прямой линии. Рассмотрим для примера сечение прямой, параллельной координатной оси z . Следовательно, необходимо найти $\rho(x'y'z)$, где $x'y'$ – фиксированные координаты:

$$\rho(x'y'z) = \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp 2\pi i(hx' + ky' + lz), \quad (53)$$

или

$$\rho(x'y'z) = \sum_l H(l) \exp 2\pi i l z, \quad (54)$$

где

$$H(l) = \sum_h \sum_k F(hk) \exp 2\pi i(hx' + ky'). \quad (55)$$

Так же как и в случае плоского сечения, получив линейные сечения, можно перейти к объемному распределению $\rho(xyz)$. Для этого необходимо грань xy разделить на n^2 частей и через точки деления провести прямые, параллельные z . Найдя распределение $\rho(x'y'z)$ по всем линиям, проходящим через точки деления параллельно оси z , можно представить всю трехмерную структуру.

Линейное сечение можно найти для любой прямой, не обязательно параллельной координатной оси. Для этого необходимо учесть зависимость z от (xy) , и в формулах (44) – (46) провести соответствующую замену z на $f(xy)$.

Наряду с методами сечений в структурном анализе широко применяется метод проекций. Проекцией электронной плотности на плоскость в точке $M(x'y')$ называется суммарное значение электронной плотности во всех точках элементарной ячейки, координаты которых $(x'y')$ одинаковы (z , естественно, меняется от 0 до 1).

Если $\sigma(xy)$ проекция в точке (xy) , то

$$\sigma(xy) = \int_0^1 \rho(xyz) dz. \quad (56)$$

Отсюда, с учетом формулы (44), получим

$$\sigma(xy) = \int_0^1 \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp 2\pi i(hx + ky + lz) dz \quad (57)$$

или

$$\sigma(xy) = \sum_h \sum_k \exp -2\pi i(hx + ky) \sum_l F(hkl) \int_0^1 e^{2\pi i l z} dz \quad (58)$$

Рассмотрим

$$\int_0^1 e^{-2\pi ilz} dz = -\frac{1}{2\pi il} e^{-2\pi ilz} \Big|_0^1 = -\frac{1}{2\pi il} [1 - 1] = 0. \quad (59)$$

Следовательно, интеграл (59) равен нулю при всех значениях индекса $l \neq 0$ и равен единице при $l=0$. Таким образом, проекция электронной плотности на плоскость $xу$ рассчитывается по формуле:

$$\sigma(xy) = \sum_h \sum_k F(hk0) \exp - 2\pi i(hx + ky). \quad (60)$$

Если строится проекция на плоскость xz , то берутся рефлексy $h0l$, если на плоскость yz , то $0kl$.

Линейная проекция электронной плотности, например, на ось z $\rho(z)$ определяется следующим образом:

$$\rho(z) = \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) dx dy \quad (61)$$

т.е.

$$\begin{aligned} \rho(z) &= \int_0^1 \int_0^1 \sum_h \sum_k F(hkl) \exp - 2\pi i(hx + ky + lz) dx dy = \\ &= \sum_l \exp - 2\pi ilz \sum_h \sum_k F(hkl) \int_0^1 \exp - 2\pi ihx dx \int_0^1 \exp - 2\pi iky dy. \end{aligned} \quad (62)$$

Интегралы имеют ненулевые значения только тогда, когда h и k равны нулю. Следовательно,

$$\rho(z) = \sum F(00l) \exp - 2\pi ilz. \quad (63)$$

Для построения линейных проекций электронной плотности на ось z необходимо использовать базальные рефлексy $(00l)$. Аналогично, для проецирования на ось x и y надо брать пинакоидальные рефлексy $h00$ и $0k0$ соответственно.

Если на элементарную ячейку приходится достаточно большое количество атомов, то при их проецировании может произойти взаимоналожение максимумов электронной плотности, что исказит картину распределения атомов и затруднит или сделает невозможным определение их координат. В таком случае используется проекция не всей элементарной ячейки, а ее части. Например, проекция электронной плотности в слое между z_1 и z_2 на координатную плоскость $xу$ имеет вид:

$$\sigma(xy)|_{z_1}^{z_2} = \int_{z_1}^{z_2} \rho(xyz) dz \quad (64)$$

то есть

$$\sigma(xy)|_{z_1}^{z_2} = \sum_h \sum_k \exp 2\pi i(hx + ky) \sum_l F(hkl) \int_{z_1}^{z_2} \exp 2\pi ilz dz . \quad (65)$$

Так как

$$\int_{z_1}^{z_2} \exp 2\pi ilz dz = \frac{1}{2\pi il} (e^{2\pi ilz_2} - e^{2\pi ilz_1}) = \frac{\exp i\pi l(z_2 + z_1)}{2\pi il} 2i \sin 2\pi l(z_2 - z_1) , \quad (66)$$

то

$$\sigma(xy)|_{z_1}^{z_2} = n \sum_h \sum_k R(hk) \exp 2\pi i(hx + ky) , \quad (67)$$

где

$$R(hk) = \sum_l F(hkl) \frac{\exp \pi il(z_2 + z_1) \sin \pi l(z_2 - z_1)}{\pi l} \quad (68)$$

Анализируя проекции электронной плотности на различные координатные плоскости, можно определить все три координаты атомов, что и является решением основной задачи структурного анализа. Приведем в качестве примера расчет электронной плотности на ось z

кристалла слюды мусковита, состав которой $K(Si_3Al)Al_2O_{10}(OH)_2$.

По рентгеновской дифрактограмме определены углы дифракции (2ϑ) , брэгговские углы ϑ , межплоскостные расстояния d и интенсивности рефлексов I , которые заносятся в таблицу в порядке возрастания ϑ . Так как при съемке монокристалла фиксируются рефлексы $(00l)$, а сингония слюды моноклинная, то

$$\frac{1}{d_1} : \frac{1}{d_2} : \frac{1}{d_3} : \dots = l_1 : l_2 : l_3 : \dots \quad (69)$$

Интенсивность рентгеновского рефлекса I зависит от структурного фактора и фактора PLG , который для метода рентгеновской дифрактометрии монокристаллов определяется по формуле:

$$PLG = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin 2\vartheta} . \quad (70)$$

Величина $\frac{I}{PLG}$ пропорциональна F^2 . Структура слюд такова, что ее кристаллы являются центрально-симметричными. Это означает, что $F = \sqrt{F^2}$ принимают действительные значения. Оставим в стороне знаковую проблему, ее решение требует специального обсуждения, которое уведет в сторону от задач данного пособия. Укажем лишь, что для слюд $F(00l)$ имеет знак «плюс» для $l \leq 12$ кроме значений $l = 2$ и $l = 5$. То есть $F(002) = F(2) < 0$ и $F(5) < 0$. Указанные экспериментальные и рассчитанные значения приведены в табл. 2. Заметим, что значения F увеличены в 10 раз и округлены до целых чисел. Это сделано для удобства расчетов.

Таблица 2

Расчет структурных амплитуд $F(00l)$ кристаллов мусковита, полученных на основе рентгенодифрактометрических исследований (излучение CuK_α – фильтрованное)

N	$2\vartheta^\circ$	ϑ°	$d, \text{\AA}$	L	$I, \text{мм}$	PLG	F^2	F
1	9,00	4,50	9,92	1	24,2	12,63	1,92	14
2	17,83	8,82	4,97	2	24,4	6,23	3,92	-20
3	26,90	13,45	3,31	3	46,6	3,97	11,74	34
4	36,00	18,00	2,49	4	7,0	2,81	2,49	16
5	45,50	22,75	1,99	5	18,2	2,10	8,70	-29
6	55,25	27,63	1,66	6	0,6	1,61	0,37	6
7	65,50	32,75	1,42	7	2,7	1,29	2,10	14
8	78,25	39,13	1,24	8	3,9	1,09	3,59	19
9	88,00	44,00	1,11	9	0,2	1,00	0,20	4
10	101,00	50,50	0,998	10	1,5	1,06	1,18	11
11	116,25	58,13	0,907	11	2,2	1,33	1,05	13
12	137,75	67,88	0,8315	12	1,3	2,16	0,57	7

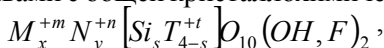
Для расчета проекции электронной плотности на ось z период c был разделен на 60 частей. В точке $z = 0,5$ имеется центр симметрии, следовательно, необходимо просуммировать 31 ряд вида

$$\rho(z) \Rightarrow \rho(K) = \sum F(00l) \cos \frac{360}{60} \cdot K \cdot l,$$

где K – номер интервала. Кристаллографическая координата z связана с номером интервала условием $z = \frac{K}{60}$.

Суммирование рядов проводится на компьютере, но мы решили привести все промежуточные значения $[F(l)\cos 6Kl]$ для $1 \leq l \leq 12$ и $0 \leq K \leq 30$, так как табл. 3 позволяет увидеть периодичность распределения этих величин в зависимости от l и K .

Прежде чем описывать связь между функцией $\rho(z)$ и распределением атомов в слюде, рассмотрим структуру этого кристалла. Слюды – типичные представители слоистых силикатов, характеризуются различными составами с общей кристаллохимической формулой:



где M, N, T – межслоевой, октаэдрический и тетраэдрический атомы соответственно. Верхний индекс в формуле – валентность, нижний – число атомов. При этом должны выполняться условия: $mx = 1$, $ny = 6$, что обеспечивает электростатическую нейтральность ячейки кристалла слюды. M^{+m} – атомы K^{+1} , Na^{+1} , Li^{+1} , Ca^{+2} , $N^{+n}Fe^{+2}$, Mg^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Ti^{+4} , $T-Al^{+3}$. Возможны вхождения не только комбинаций этих, но и некоторых других атомов. Атомы в кристаллах слюд расположены по слоям, как это показано на рис. 32.

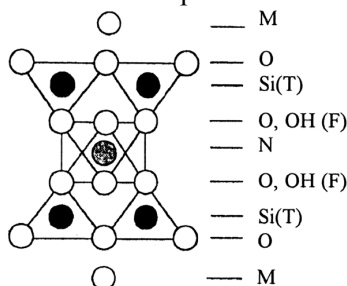


Рис. 32. Схема последовательности атомных слоев в слюдах

Если в кристаллической формуле $n = 3$, то в октаэдрическом слое заняты две из трех октаэдрических позиций, если $n = 2$ – то все позиции, то есть три из трех. Слюды первого типа называются диоктаэдрическими, второго – триоктаэдрическими. Мусковит –

Таблица 3

Расчет проекций электронной плотности $\rho(z)$
кристалла мусковита

l	K										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	14	13,92	13,69	13,31	12,79	12,13	11,33	10,41	9,37	8,23	7,01
2	-20	-19,56	-18,27	-16,18	-13,39	-10,01	-6,19	-2,10	2,07	6,16	9,98
3	34	32,33	27,51	20,00	10,53	0,03	-10,48	-19,95	-27,48	-32,32	-34,00
4	16	14,61	10,71	4,95	-1,66	-7,98	-12,93	-15,64	-15,66	-12,96	-8,03
5	-29	-25,11	-14,51	-0,02	14,47	25,09	29,00	25,14	14,55	0,07	-14,43
6	6	4,85	1,86	-1,85	-4,85	-6,00	-4,86	-1,87	1,84	4,84	6,00
7	14	10,40	1,47	-8,22	-13,69	-12,14	-4,36	5,66	12,77	13,33	7,04
8	19	12,72	-1,97	-15,36	-18,59	-9,53	5,82	17,33	17,38	5,94	-9,43
9	4	2,35	-1,23	-3,80	-3,24	-0,01	3,23	3,81	1,25	-2,34	-4,00
10	11	5,51	-5,49	-11,00	-5,52	5,47	11,00	5,53	-5,46	-11,00	-5,55
11	13	5,29	-8,69	-12,37	-1,39	11,24	10,54	-2,65	-12,70	-7,70	6,43
12	7	2,17	-5,66	-5,67	2,15	7,00	2,19	-5,64	-5,68	2,12	7,00
Σ	89	59,49	-0,57	-36,21	-22,39	15,29	34,29	20,02	-7,74	-25,61	-31,98

<i>l</i>	<i>K</i>									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	5,70	4,33	2,92	1,47	0,01	-1,45	-2,90	-4,31	-5,68	-6,99
2	13,36	16,16	18,26	19,56	20,00	19,57	18,28	16,20	13,41	10,04
3	-32,35	-27,54	-20,04	-10,58	-0,08	10,42	19,91	27,45	32,30	34,00
4	-1,71	4,90	10,67	14,60	16,00	14,64	10,75	5,00	-1,61	-7,94
5	-25,07	-29,00	-25,16	-14,59	-0,11	14,39	25,05	29,00	25,19	14,63
6	4,87	1,88	-1,83	-4,84	-6,00	-4,87	-1,88	1,82	4,83	6,00
7	-2,85	-11,29	-13,93	-9,42	-0,08	9,31	13,91	11,38	3,01	-6,91
8	-18,57	-15,43	-2,09	12,63	19,00	12,81	-1,85	-15,29	-18,62	-9,64
9	-2,37	1,21	3,80	3,25	0,03	-3,22	-3,81	-1,27	2,32	4,00
10	5,44	11,00	5,57	-5,43	-11,00	-5,58	5,41	11,00	5,60	-5,40
11	12,94	4,10	-9,59	-11,92	-0,11	11,83	9,75	-3,89	-12,91	-6,63
12	2,21	-5,63	-5,70	2,10	7,00	2,23	-5,62	-5,71	2,08	7,00
Σ	-38,40	-45,29	-37,13	-3,17	44,65	80,08	87,00	71,39	49,92	32,16

<i>l</i>	<i>K</i>									
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	-8,22	-9,36	-10,39	-11,32	-12,11	-12,78	-13,31	-13,69	-13,92	-14,00
2	6,22	2,14	-2,04	-6,13	-9,95	-13,34	-16,15	-18,25	-19,55	-20,00
3	32,37	27,58	20,08	10,63	0,13	-10,37	-19,87	-27,42	-32,29	-34,00
4	-12,90	-15,63	-15,67	-12,99	-8,07	-1,76	4,86	10,63	14,58	16,00
5	0,16	-14,35	-25,03	-29,00	-25,21	-14,67	-0,21	14,31	25,00	29,00
6	4,88	1,89	-1,81	-4,83	-6,00	-4,88	-1,90	1,80	4,82	6,00
7	-13,28	-12,84	-5,80	4,21	12,06	13,72	8,34	-1,32	-10,30	-14,00
8	5,71	17,28	17,43	6,05	-9,32	-18,54	-15,50	-2,21	12,54	19,00
9	2,38	-1,20	-3,79	-3,26	-0,05	3,21	3,82	1,29	-2,31	-4,00
10	-11,00	-5,61	5,38	11,00	5,63	-5,37	-11,00	-5,64	5,35	11,00
11	7,51	12,75	2,87	-10,41	-11,35	1,16	12,30	8,85	-5,09	-13,00
12	2,25	-5,60	-5,72	2,06	7,00	2,27	-5,59	-5,74	2,04	7,00
Σ	16,09	-2,95	-24,48	-43,98	-57,26	-61,36	-54,20	-37,37	-19,12	-11,00

$K(Si_3Al)Al_2O_{10}(OH)_2$ – является типичным представителем диоктаэдрических, флогопит $K(Si_3Al)Mg_3O_{10}(OH)_2$ и биотит $K(Si_3Al)Fe_3Al_2O_{10}(OH)_2$ – триоктаэдрических слюды. Полиэдрические модели ди- и триоктаэдрических слюд приведены на рис. 33.

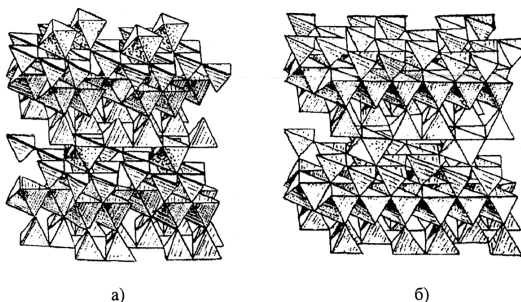


Рис. 33. Полиэдрическая модель ди-(а) и триоктаэдрических (б) слюд

Основу структуры слюд составляет двойной кремнекислородный пакет, состоящий из двух тетраэдрических слоев плотнейшей упаковки, соединяющихся промежуточной октаэдрической сеткой атомов двух- и трехвалентных металлов. Заряд такого пакета при соотношении слоев 2:1, равный – 1, компенсируется межслоевым положительным катионом.

Кривая функции $\rho(z)$, расчет которой приведен в таблице 3, представлена на рис. 34, под которым приведен фрагмент структуры – половина ячейки – по оси z (см. рис. 32 и рис. 33).

Из рис. 34 следуют два важных, на наш взгляд, следствия. Во-первых, само численное значение электронной плотности носит относительный характер, так как на отдельных участках электронная плотность отрицательная, что не имеет физического смысла. Обусловлено это тем, что I и, следовательно, F измерены в произвольных единицах. Переход к другим единицам измерения интенсивности рефлексов на положение максимумов функции $\rho(z)$ не повлияет, а повлияет лишь на нулевое положение $\rho(z)$.

Во-вторых, на практике приходится решать задачу, связанную с построением структурной модели по распределению электронной

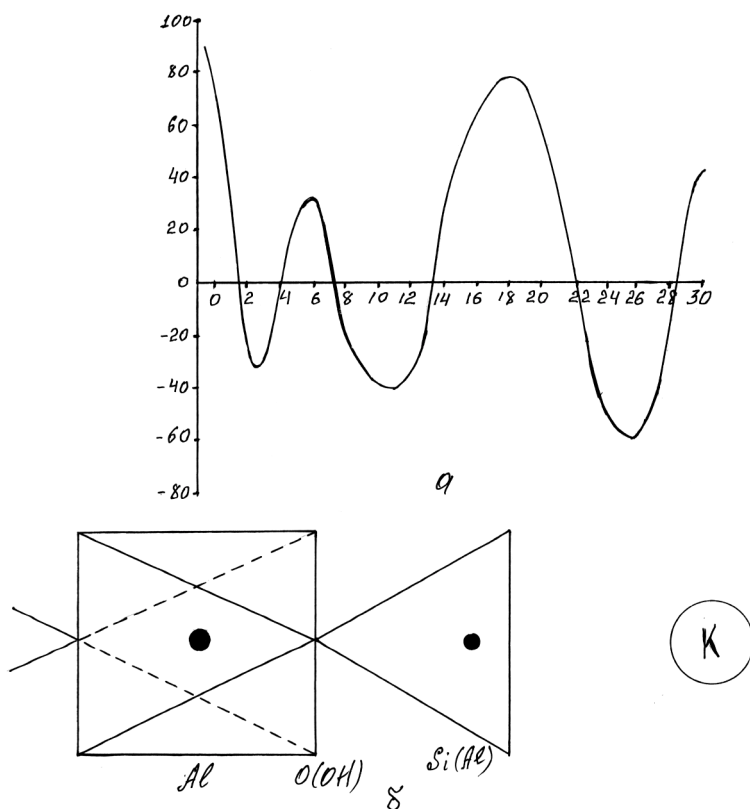


Рис. 34. а) проекция электронной плотности на ось z мусковита;
б) фрагмент структуры кристалла мусковита

плотности, что, конечно, намного сложнее, чем отождествление максимумов $\rho(z)$ с атомами известной структуры кристалла. Здесь приведена лишь иллюстрация метода построения $\rho(z)$ для таких природных неорганических кристаллических сложных полимеров как слюды, типичным представителем которых и является мусковит.

13. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

13.1. Элементы теории качественного рентгенофазового анализа

Основной задачей рентгенографического фазового анализа является определение фазового состава смеси (качественный анализ) и содержания этих фаз (количественный анализ).

Под кристаллической фазой понимается однородное вещество с определенным составом, структурой и, следовательно, набором характерных рентгенометрических констант. Любой природный и искусственный объекты могут быть однофазными или многофазными. Если изучаемый объект представляет собой смесь не вступающих во взаимодействие друг с другом q -фаз, то говорят о q -фазном образце. Рентгенограмма нескольких фаз представляет собой суперпозицию их дифракционных картин, причем каждая фаза, независимо от других, образует свою дифракционную картину. В геологии понятия минерала и кристаллической фазы практически совпадают. Минерал представляет собой монофазу, а проба, являющаяся смесью минералов, – многофазный образец.

Рентгендифракционные параметры являются своеобразным паспортом каждой кристаллической фазы, потому что каждая фаза характеризуется строго индивидуальными параметрами ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) и координатами атомов (x, y, z). Значения межплоскостных расстояний $d(hkl)$ и интенсивностей рефлексов $I(hkl)$ (hkl – индексы плоскости) связаны с параметрами ячейки и координатами атомов (x, y, z) в общем случае следующими зависимостями (см. (14) и (25)):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{h}{a} \begin{vmatrix} \frac{h}{a} & \cos \gamma & \cos \beta \\ \frac{k}{b} & 1 & \cos \alpha \\ \frac{l}{c} & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & \frac{h}{a} & \cos \beta \\ \cos \gamma & \frac{k}{b} & \cos \alpha \\ \cos \beta & \frac{l}{c} & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \frac{h}{a} \\ \cos \gamma & 1 & \frac{k}{b} \\ \cos \beta & \cos \alpha & \frac{l}{c} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix}},$$

$$I(hkl) = Q \cdot |F(hkl)|^2,$$

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/4} f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j).$$

где f_j – атомный множитель рассеяния; $F(hkl)$ – структурная амплитуда; Q – множитель, определяемый условиями эксперимента и характеристиками кристалла.

Так как рентгеновские дифрактометры позволяют определять интенсивности рефлексов с точностью, на порядки превышающей точность фотографического метода, то для фазового анализа используются именно дифрактометры. Рентгенографический фазовый анализ любых объектов осуществляется сравнением экспериментальной дифракционной картины – набор $d(hkl)$ и $I(hkl)$ – с дифракционными картинами, собранными в библиотеки справочных эталонов-определителей. Пример карточки-определителя дает таблица определителя, рекомендованная Международным Союзом кристаллографов (МСК).

Необходимость в библиотеках справочных эталонов для рентгенофазового анализа возникла сразу же после открытия порошкового метода, но только в 1938 г. были созданы первые библиотеки и разработаны рациональные способы идентификации с помощью собранных в них данных. Библиотеки справочных эталонов представлены в форме картотеки; теперь выпускаются Объединенным международным комитетом порошковых дифракционных стандартов. К картотеке прилагается справочный том, содержащий ключи и алфавитный указатель веществ.

Так как современные рентгенометрические определители содержат достаточно большое число карточек-эталонов (для неорганических веществ их более 80000), то идентификация фазы становится длительным и весьма трудоемким процессом. Карточки-эталоны, представленные в библиотеках-определителях, получены с различной экспериментальной точностью, что не всегда учитывается на практике, а иерархия карточек-эталонов по воспроизводимости в настоящее время проходит стадию изучения.

Со времени создания библиотеки-определители порошковых рентгенодифракционных эталонов развиваются двумя путями: создавались универсальные библиотеки; формировались специализированные библиотеки. Принцип построения этих библиотек одинаков. Их основу составляют таблицы или карточки, содержащие d и I , некоторые сведения о химическом составе, кристаллографические характеристики и т. п. (см. таблицу 4). После того, как были накоплены прецизионные данные о параметрах решеток и получены высококачественные

структурные модели для разнообразных кристаллических фаз, широкое применение ЭВМ позволило развить новое направление получения порошковых рентгендифракционных данных – рассчитанных порошковых рентгенограмм (d^P, I^P). Интенсивности рентгеновских рефлексов, полученные расчетным путем из структурной модели, свободны от влияния экспериментальных факторов, многие из которых трудно контролировать и рассчитывать.

Порошковые рентгендифракционные эталоны, полученные расчетным путем, имеют и другие преимущества перед эмпирическими данными. Все линии можно проиндексировать и, если для некоторых отражений получаются одинаковые значения d , можно оценить вклад в общую интенсивность каждого рефлекса на порошковой рентгенограмме. Если известны структуры конечных членов изоморфной серии и природа структурных изменений между конечными членами, имеется возможность идентифицировать промежуточные члены по расчетным рентгенограммам.

Однако следует помнить, что состав и особенности строения кристаллов, отражающие условия их образования, затрудняют получение высококачественных структурных моделей. В связи с этим по-прежнему сохраняют свою значимость эмпирические эталонные порошковые рентгенограммы, наиболее полной библиотекой которых является картотека PDF (Powder diffraction files). Здесь необходимо сделать некоторые замечания. Количество содержащейся в картотеке (в базе данных) информации, как правило, является избыточным для большинства аналитических лабораторий. Для многих, особенно периферийных рентгеновских лабораторий эта картотека является недоступной. Содержащиеся в ней данные имеют различную надежность, и лишь в последних четырех-пяти выпусках предпринята попытка ранжирования приводимых данных по полноте и надежности. Более 80 тыс. карточек в определителях делают малопродуктивным сам процесс идентификации фаз в анализируемых пробах. В результате возникает необходимость выделения из ряда частных библиотек справочных эталонов для решения конкретных задач, например, минералов, а также разработки машинных методов идентификаций.

Следует также отметить, что для проведения рентгенофазового анализа требуется относительно небольшое количество материала, который в процессе анализа не изменяет своего химического и фазового состава и не уничтожается.

Таким образом, для идентификации монофазового вещества необходимо для экспериментальной рентгенограммы ($d_{i,j}, i = 1, \dots, N; N -$

Таблица 4

Карточка определителя, рекомендованная МКС

d				Formula						$d, \text{\AA}$	I/I_0	hkl
				Name								
I/I_1												
Rad	λ	Filter	Crystal System	Space Group	S.C..#	$d, \text{\AA}$	I/I_0	hkl				
		Mono										
		Type										
<u>Intensitis</u>	<u>d values</u>		a_0	b_0	c_0							
Diffraction.	Diff.		α	β	γ							
Densitom.	Guinier		A	C								
Visual	Debye											
<u>d values std.</u>	<u>LatticeConst.</u>		I/I_{cor}	D_{calc}	mp							
Internal	<u>of Std.</u>											
External			Z	D_{exp}	Color							
Reference(Powder Data)												
Reference(Powder Data)												
Preparation & Chemistry												
Additional Comments												

число рефлексов) найти аналог в таблице эталонов. Задача затрудняется тем, что, во-первых, экспериментальные значения d_i, I_i определяются с ошибкой; во-вторых, в качестве эталонов используют значения, полученные другими авторами экспериментально и, следовательно, тоже с ошибкой, которая в большинстве случаев, к сожалению, не приводится; в-третьих, вещество эталона может иметь несколько иной состав, чем исследованное, то есть его d_i, I_i в принципе не должны точно совпадать с экспериментальными.

Поиск аналога исследуемой пробы в библиотеке эталонов обычно производят по следующей методике. На рентгенограмме исследуемого вещества выбирают n наиболее интенсивных рефлексов ($n = 3; 5; 8; 10$) и сравнивают их с n наиболее интенсивными рефлексами эталонов, которые сведены в специальную таблицу (ключ определителя). В первом столбце ключа приведены монотонно уменьшающиеся d_i, I_i . Следовательно, в таблице-ключе каждое вещество, указанное в определителе, включается n раз. Фрагмент ключа определителя при $n=5$ приведен в табл. 5.

Для экспериментальных d_i задается интервал Δ_j , то есть из ключа сначала выбираются фазы, у которых

$$d_1^{\varepsilon} - \Delta_1 \leq d_1^T \leq d_1^{\varepsilon} + \Delta_1;$$

индексы ε и T соответствуют экспериментальным и табличным значениям d_i, I_i . Затем выбирают фазы в определителе соответствующих

стствующих $d_r^{\varepsilon} - \Delta_r \leq d_r^T \leq d_r^{\varepsilon} + \Delta_r$ и так далее до

$d_N^{\varepsilon} - \Delta_N \leq d_N^T \leq d_N^{\varepsilon} + \Delta_N$. Фазы определителя, встречающиеся во всех выборках (или в большинстве из них). Могут быть аналогами исследуемого вещества.

Наименьшее значение величины $\Delta d/d$ определяется погрешностью дифрактометрического эксперимента и, как это следует из формулы Вульфа-Бреггов (см. (16)),

$$\Delta d = d \cdot \operatorname{ctg} \vartheta \cdot \Delta \vartheta = \frac{\lambda \cos \vartheta}{2 \sin^2 \vartheta} \Delta \vartheta = \frac{d}{2} \sqrt{4d^2 - \lambda^2} \Delta \vartheta,$$

где $\Delta \vartheta$ измерено в радианах.

Если $\Delta\vartheta$ определено в градусах, то

$$\Delta d = \frac{\pi}{180} \frac{d}{\lambda} \sqrt{4d^2 - \lambda^2} \Delta\vartheta.$$

Ошибка измерения интенсивности определяется условиями эксперимента. Например, в методе рентгеновской дифрактометрии $\Delta I = AI$, где $A \approx const$.

Для более детального исследования необходимо сравнить целиком весь набор $(d^\circ, I^\circ)_i$ и $(d^T, I^T)_j$. Заметим, что число рефлексов фазы в таблице определителя может отличаться от числа рефлексов на экспериментальной рентгенограмме. Задача осложняется тем, что на рентгенограмме эталона и исследуемого вещества интенсивности рефлексов могут быть перераспределены, то есть при сравнении по ключу произойдет совпадение лишь $k \leq n$ рефлексов, если даже аналог выбран правильно.

Для решения фазовой задачи используется порошковый образец, позволяющий получить максимальный набор рентгеновских рефлексов. Если исходный объект является монокристаллом, то его либо диспергируют, либо используют специальные камеры, позволяющие получать псевдопорошковую рентгенограмму.

Следует отметить, что рентгенографический фазовый анализ (порошковых) кристаллических веществ как экспериментальный метод идентификации фаз характеризуется рядом особенностей, общими для многих методов (мессбауэрография, спектральный анализ, дериватография и пр.) применяемых для исследования различных объектов и основанных на дискретных спектрах и принципах сравнения.

В настоящее время известно несколько различных методов и программ автоматического (с применением ЭВМ) качественного фазового анализа. Все они, имея свои особенности, реализуют следующую схему:

а) в ЭВМ вводится библиотека M карточек-эталонов стандартных фаз; в общем случае производится сравнение рентгенограммы исследуемой пробы со всеми карточками-эталонами;

б) на первом этапе сравнения принимается гипотеза о монофазности исследуемой пробы по вышеописанной методике; количество аналогов (m) карточек-эталонов для изучаемого вещества может быть достаточно большим;

в) на последующих этапах принимается гипотеза о P -фазном образце ($P=2; 3; \dots; 6$ последовательно), то есть анализируется C_M^P ва-

Таблица 5

Фрагмент ключа определителя

$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	Название минерала	№
4,51		4,88		2,90		3,793		2,76		Стерреттит= $Al_6[PO_4]_2[OH]_6 \cdot 5H_2O$	649
4,51	10	2,60 2,54	10	1,640 1,500	10	15,2	6	1,70	6	Бейделлит= $(Al, Fe)_2[OH]_2$ $\{(SiAl)_4O_{10}\} \cdot mH_2O$	885b
4,50	10	15,3	10	3,07	10	2,61	10	1,497	10	Монтмориллонит= $Al_2[OH]_2\{Si_4O_{10}\} \cdot mH_2O$	881b
4,5	6	13,5	10	1,554	8	2,62	5	3,13	4	Хлоропал= $H_4Fe_2Si_2O_2(?)$	893
4,5	8	7,0	10	3,50	10	14,0	8	1,98	8	Афродисентит= = Fe – содержащий хлорит	833a
4,5	5	2,58	10	1,516	10	3,31	7	3,67	5	Глауконит= $K_{<1}(Fe, Al)_2$ $\{(Al, Fe)Si_3O_{10}\} \cdot nH_2O$	885
4,50	6	1,524	10	2,623	8	2,580	8	1,728	3	Бейделлит= $(Al, Fe)_2[OH]_2$ $\{(SiAl)_4O_{10}\} \cdot mH_2O$	

Продолжение таблицы 5

$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	Название минерала	№
4,49	8	10,50	10	3,23	10	2,61	8	6,44	6	Аттапульгит= $Mg_2Al_2[OH]_2[H_2O]_4$ $\{Si_8O_{20}\} \cdot 4H_2O$	899
4,49	8	2,570	10	1,498	10	10,6	8	1,295	8	Иллит= $K_{<1}Al_2[OH]_2$ $\{AlSi_3O_{10}\} \cdot nH_2O$	840b
4,48	10	2,39	8	2,42	6	3,46	5	2,32	5	Псевдомалахит= $Cu_5[PO_4]_2[OH]_4$	596
4,475	9	2,580	10	1,502	8	10,76	6	3,328	6	Гумбелит= $K_{<1}Al_2[OH]_2$ $\{AlSi_3O_{10}\} \cdot nH_2O$	834
4,47	8	9,98	8	2,56	8	1,50	8	3,31	6	Иллит= $K_{<1}(Al, Fe)_2[OH]_2$ $\{AlSi_3O_{10}\} \cdot nH_2O$	840
4,47	10	9,96	10	3,32	10	2,56	10	4,97	8	Серицит= $K_{<1}Al_2[OH]_2$ $\{AlSi_3O_{10}\} \cdot nH_2O$	837
4,47	7	1,939	10	2,75	9	2,33	8	1,568	8	Криолит = Na_3AlF_6	383

риантов сравнения (C_M^P – количество сочетаний из M по P). Для каждого этапа сравнения число окончательных вариантов может быть уменьшено при учете химического состава и физических свойств изучаемой пробы, которые являются дополнительными параметрами сравнения.

Следует учитывать, что однозначный ответ о фазовом составе исследуемой пробы в ряде случаев получить очень трудно. Все предполагаемые варианты являются основой для окончательных выводов о фазовом составе исследуемой пробы. Такой подход позволяет исключить субъективизм, свойственный «ручному» методу выбора вариантов сравнения, так как аналитик не может охватить все возможные варианты, а ограничивается лишь теми, которые подсказывают ему интуиция и опыт, учитывая, конечно, все рентгенометрические характеристики пробы.

Для всех вариантов, выбранных по той или иной схеме при разных P , необходимо ввести количественные показатели сравнения, позволяющие описать вариант (или варианты) определенной количественной оценкой.

Критерий оценки числа фаз в пробе (K) можно рассчитать по формуле:

$$K = \frac{r}{np},$$

где n – число линий ($n = 3, 5, 8$); p – число фаз, выбранных машиной (или вручную) из библиотек эталонов; r – число имеющихся на рентгенограмме исследуемой пробы рефлексов из np -набора. Очевидно, $0 \leq K \leq 1$.

Наиболее интенсивные рефлексy учитываются при расчете критерия K . Варианты, для которых $K \geq K_{\min}$, подвергаются дальнейшему анализу. Пороговое значение K_{\min} определяется конкретными условиями эксперимента и выборкой вариантов сравнения. Предварительные исследования показывают, что при $K_{\min} \leq 0,4$ вероятность исключить из дальнейшего рассмотрения правильный вариант ничтожно мала.

После выбора по критерию K вариантов сравнения необходимо каждому рефлексу на рентгенограмме пробы поставить в соответствие рефлекс на суперпозиции P рентгенограмм эталонов и затем рассчитать величины:

$$Q = 1 - \frac{\sum_{j=1}^N |D_i^{\circ} - D_j^T|}{\sum_{j=1}^N D_j^{\circ}}, \quad R = 1 - \frac{\sum_{j=1}^N |I_i^{\circ} - I_j^T|}{\sum_{j=1}^N I_j^{\circ}}, \quad (71)$$

где $D = D(d)$, например, $d = d^{-2}$ или $d = d$. Нормировка интенсивности осуществляется по условию $\sum |F_{\circ}|^{-2} = q \sum |F_T|^2$, q – коэффициент нормировки, суммирование осуществляется по одинаковому числу рефлексов.

Областью существования Q и R является интервал $[-\infty, +\infty]$, однако варианты, для которых $Q < 0$ и $R < 0$, могут быть отброшены как нереальные. Это значит, что K, Q, R следует рассматривать в качестве вероятностных оценок выбора сравнения, которые можно записать в виде K, Q, R (например, 0,993; 0,826, 0,740). Из всех вариантов сравнения наибольшую вероятность соответствовать изучаемой проблеме имеет тот, у которого KQ наибольшее.

Фактор R является вспомогательным, так как на его значение влияют не только ошибки эксперимента, но и целый ряд других обстоятельств, например, число линий данной фазы (r_j) на рентгенограмме. Если $r_j = 1$, то $R = 1$ при $I^{\circ} = I^T$.

13.2. Элементы теории количественного рентгенофазового анализа

Качественный рентгеновский фазовый анализ является основой для последующего определения содержания кристаллических фаз – количественного фазового анализа.

В общем случае интенсивность рефлекса на порошковой дифрактограмме $I(hkl)$ определяется условием:

$$I(hkl) = \frac{I_0 e^4 \lambda^2 d}{32 m^2 \pi c^4 r} (N^2 p F^2) \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \cdot \sin^2 \theta} \cdot T \cdot A \cdot V \cdot C, \quad (72)$$

где I_0 – интенсивность первичного пучка; e, m – заряд и масса электрона соответственно; λ – длина волны излучения; d – ширина входной щели детектора; c – скорость света; r – расстояние образец-детектор; p – фактор повторяемости; F – структурная амплитуда;

θ – угол Вульфа-Брэггов; T – температурный фактор; A – абсорбционный фактор; V – освещаемый объем образца; C – содержание фазы в смеси, N – число атомов в единице объема.

Для других экспериментальных методов условие для расчета несколько меняется, но всегда можно $I(hkl)$ представить в виде:

$$I_{ij} = K_{ij} c_i,$$

где K_{ij} – коэффициент, зависящий от многих факторов; c_i – содержание фазы в пробе. Если принять $K_{ij} = \text{const}$, то $K_{ij} = I_{ij}^0$, так как $c = 1$; I_{ij}^0 – интенсивность j -го рефлекса чистой i -той фазы.

Известно, что рентгенометрические библиотеки стандартных образцов с самого начала составлялись и использовались для качественного анализа. В них до сих пор отсутствуют стандартизованные параметры, которые бы облегчали определение содержаний фаз в смесях. Следовательно, дальнейшая работа должна проводиться по следующим направлениям.

1. Создание стандартных образцов (не карточек-эталонов) для аналитических лабораторий. Учет стандартными образцами специфики изучаемых веществ (силикаты, сульфиды, бораты и т. д.). Определение интенсивности рефлексов стандартных образцов централизовано экспериментально и расчетным методом.

2. В карточки эталонных образцов необходимо ввести характеристики, которые можно было бы использовать для количественного рентгенографического фазового анализа. Выбор таких характеристик требует проведения специальных исследований. Об их практической значимости свидетельствует такой пример.

Предположим, что в таблицах эталонных образцов, наряду с имеющимися параметрами, приведены абсолютные (рассчитанные) интенсивности характеристических рефлексов (тех, которые описывают фазу по ключу). Пусть они имеют значение для j -той линии i -той фазы I_{ij}^0 . Тогда отношение интенсивностей j -той и q -той линий фаз i и k имеет вид:

$$\frac{I_{ij}}{I_{kq}} = \frac{I_{ij}^0}{I_{kq}^0} \frac{c_i}{c_k}. \quad (73)$$

В этом отношении $I_{ij}/I_{kq} = h_{ik}$ определяется экспериментально, $H_{ik} = I_{ij}^0/I_{kq}^0$ рассчитываются из таблиц, если I_{ij}^0 введены в карточки определителя. Отсюда:

$$\frac{h_{ik}}{H_{ik}} \cdot c_k = c_i, \text{ или } c_i + T_{ik} c_k = 0$$

где $T_{ik} = \frac{h_{ik}}{H_{ik}}$. Кроме того, $\sum_{i=1}^N c_i = 1$ (N – число фаз). То есть необходимо

решать систему N уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^N c_i = 1 \\ c_i + T_{ik} c_k = 0 \end{array} \right\}. \quad (74)$$

Можно использовать несколько иной подход, когда в качестве исходного критерия принималась интегральная интенсивность всех рефлексов.

Пусть суммарная интенсивность рефлексов i -той фазы

$U_j = \sum_j I_{is}^0 \cdot I_{is}^0$ можно рассчитать по структурной модели. Введение

указанных (или аналогичных им) параметров существенно облегчает процесс определения содержаний фаз в пробах.

На основании описанных теоретических аспектов рентгеновского фазового анализа особое внимание в настоящее время уделяется разработке баз данных и методик работы с этими базами. Рассмотрим немного подробнее эту проблему.

Обобщая то, о чем было сказано чуть выше, можно рассмотреть основные принципы рентгеновского фазового анализа, которые заключаются в следующем:

1) каждая кристаллическая фаза характеризуется своим специфическим для нее порошковым дифракционным спектром (набором d, I), являющимся ее своеобразным паспортом;

2) порошковый дифракционный спектр от смеси кристаллических фаз является суперпозицией спектров всех входящих в смесь фаз;

3) интенсивность линий дифракционного спектра фазы зависит от ее относительного количества в смеси;

4) по порошковому дифракционному спектру смеси возможна качественная и количественная оценка содержания кристаллических фаз, присутствующих в анализируемом образце.

Практическое решение проблемы идентификации компонентного состава смесей (рентгенофазовый анализ – РФА) основывается на «трех китах»:

1) эксперименте (получение и расчет порошковых дифракционных спектров чистых фаз и анализируемых образцов, доведение эксперимента до числового результата);

2) базах данных (накопление порошковых дифракционных спектров чистых фаз и некоторой дополнительной информации о них, форматы и их содержание, оценка достоверности данных, компоновка этой информации);

3) методиках поиска и выбора вероятных фаз из баз данных при решении задач РФА (стратегия и тактика).

Рассмотрим второй и третий разделы этой проблемы, то есть формирование библиотек или баз данных в современном их представлении и методы извлечения необходимой информации из базы данных при расшифровке фазового состава анализируемых образцов по их порошковым дифракционным спектрам. Формирование базы данных разделяется во времени на ряд этапов.

1. Этап накопления «эталонных» данных. На этом этапе интенсивно накапливаются порошковые дифракционные спектры чистых кристаллических фаз и некоторых смесей (горные породы, руды и продукты их технологического передела, керамика, цементное сырье и клинкерные материалы, металлы и сплавы, красители, органические вещества и др.).

2. Этап систематизации накопленных данных, образующих базу данных, и разработка методов поиска-выбора (сопоставления) вероятных фаз из базы данных при идентификации вещественного состава сложных природных и промышленных смесей кристаллических фаз и установления неизвестных (новых) и чистых веществ.

3. Формирование баз данных на машиночитаемых носителях с появлением ЭВМ, методы их формирования и способы извлечения информации при проведении РФА.

Таким образом, в историческом плане проблема РФА поликристаллических материалов сохраняет свою актуальность и ее решение распадается на два временных этапа – ручной и машинный. Основу машинных методов РФА образуют комплексы дифрактометр-ЭВМ и соответствующее программное обеспечение.

В настоящее время в распоряжении последователей и аналитиков имеется, по крайней мере, три типа баз данных порошковых дифракци-

онных данных чистых кристаллических фаз: а) фильмотеки, б) штриховые (столбиковые) диаграммы, в) таблицы межплоскостных расстояний и интенсивностей (d , I/I_0).

Фильмотеки – коллекции рентгенограмм порошковых дифракционных данных чистых кристаллических фаз, например минералов. Они накапливаются в процессе работы и в дальнейшем ускоряют процесс определения фазового состава анализируемого образца. Это определение производится прямым сопоставлением рентгенограмм образца и вероятных фаз.

Основное ограничение такой базы данных состоит в том, что рентгенограммы необходимо регистрировать на одном и том же характеристическом излучении и в камерах на гониометрах одинакового диаметра. То есть, для сравнения невозможно использовать порошковые дифракционные спектры, полученные в других условиях: на другом излучении и в камерах других размеров и типов.

Поиск вероятных стандартов (чистых фаз, входящих в состав анализируемых образцов), как правило, осуществляется перебором всей или части фильмотеки и требует значительных затрат времени и отличной зрительной памяти у аналитика.

До сих пор фильмотеки используются в аналитических и исследовательских лабораториях для идентификации, особенно, когда ведется работа с ограниченным числом фаз, входящих в изучаемые образцы. Фильмотеки оказывают большую помощь на предварительном этапе идентификации фазового состава анализируемых образцов.

Штриховые (столбиковые) диаграммы (штрих-диаграммы) – схематическое изображение порошковых дифракционных спектров чистых кристаллических фаз и анализируемых проб, нанесенных на полоски бумаги или прозрачной пленки в некотором масштабе. Например, по оси абсцисс откладываются или расстояния от центра первичного пучка до середины линии спектра (l в мм), или углы дифракции (θ или 2θ), или межплоскостные расстояния, а по оси ординат – величины относительных интенсивностей линий (I/I_0).

База данных в такой форме позволяет привести порошковые дифракционные спектры фаз к одному масштабу, независимо от условий получения их рентгенограмм. Такие базы данных широко использовались разными исследователями наравне с фильмотеками. Этот способ представления спектров весьма полезен при работе с изоструктурными соединениями и изоморфными смесями (твердыми растворами), так как на штриховых диаграммах легче устанавливаются вариации обоих параметров дифракционных спектров (d , I). И в настоящее время штриховые диаграммы нередко используются в качестве иллюстраций результатов РФА, так как они весьма наглядны и компактны.

Пример рентгенограммы смеси, ее штрих-диаграмма и штрих-диаграммы предполагаемых компонент, взятых из баз данных, приведен на рис. 35.

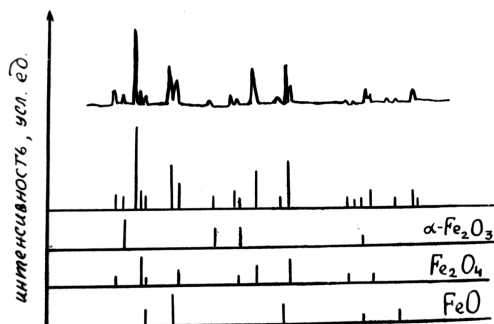


Рис. 35. Рентгенограмма смеси фаз, ее штрих-диаграмма и штрих-диаграммы предполагаемых фаз, взятых из баз данных

Таблицы $(d, I/I_0)$ (см. табл. 4) – наиболее универсальный способ представления порошковых дифракционных спектров. Межплоскостные расстояния вычисляются по уравнению Вульфа-Брэггов ($2d \sin \theta = n\lambda$), а относительные интенсивности оцениваются визуально или инструментально по 100 (10)-бальной шкале, то есть все представлено в числовой форме. Однако до сих пор некоторые научно-технические издания допускают использование буквенных обозначений для оценки интенсивностей линий порошковых дифракционных спектров. При таком способе оценки интенсивностей линий снижается качество данных и усложняется их использование в автоматизированных базах данных.

Преимущество этого типа баз данных заключается в том, что величина d не зависит от условий эксперимента. Кроме того, дифракционный спектр в численной форме легко переводится на машиночитаемые носители, и благодаря этому стала возможна автоматизация рентгеновского фазового анализа. В базах данных таблицы $(d, I/I_0)$ образуют основу карточки-документа, характеризующего справочный (информационный) стандарт. База данных такого типа с самого начала наибольшее внимание уделяли физики, химики, геологи и металлурги. Развитие баз данных порошковых дифракционных спектров стандартов с самого начала их создания шло по двум направлениям: создавались универсальные и специализированные базы данных. Принцип построения их одинаков. После того как были накоплены прецизионные данные о параметрах решетки и получены высокока-

чественные структурные модели для разнообразных кристаллических фаз, широкое применение ЭВМ позволило развить новое направление в получении порошковых дифракционных данных – рассчитанных порошковых рентгенограмм. Такие порошковые стандарты имеют ряд преимуществ перед эмпирическими, а именно: все линии спектра можно однозначно проидентифицировать; при одинаковых межплоскостных расстояниях возможно оценить вклад каждого рефлекса в общую интенсивность линии; имеется возможность идентифицировать промежуточные члены изоморфных серий (об этом уже говорилось выше).

Количество содержащейся информации в универсальных базах данных порошковых спектров стандартов для большинства аналитических лабораторий, как правило, избыточно. Поэтому создавались специализированные определители или подбазы данных с меньшим количеством спектров стандартов, например, минералы (Powder Diffraction File – PDF, 1992). Кроме того, по инициативе «Международного центра дифракционных данных (ICDD)» выпускается ряд специализированных подбаз (Powder Diffraction File and Related Products, 1994–1995).

Чтобы обеспечить полноту информации и учесть требования, предъявляемые к стандартам в базах данных, необходима унификация их описания. Это достигается применением стандартной карточки-документа, которая может использоваться как при подготовке порошковых дифракционных данных для помещения их в национальные и международные банки данных, так и при подготовке их для публикации в научно-технических изданиях.

Использование форматов информационных стандартов обеспечивает унифицированное описание данных независимо от условий их получения и позволяет оценивать их качество соответствующими критериями качества (надежности), пример которого приведен выше (формулы (71)).

В силу целого ряда обстоятельств одни из первых баз данных для рентгенографического фазового анализа были созданы для идентификации минералов. Поэтому особенности этих баз данных достаточно хорошо известны и могут быть использованы при создании аналогичных баз данных для веществ других типов.

Природные вещества – минералы – в отличие от синтетических химических соединений характеризуются некоторым постоянством элементного состава и ограниченной неоднородностью. Поэтому каждый диагностический признак характеризуется не одним значением величины, а ее диапазоном, то есть является статистической величиной. Это, в свою очередь, обусловлено тем, что минералы образуются

в неконтролируемо меняющихся физико-химических условиях. Под действием изменяющихся геологических обстановок они претерпевают воздействия, приводящие к возникновению реакций в твердом состоянии. По этим причинам минералы лишь с некоторой степенью условности можно рассматривать в качестве информационных или справочных стандартов.

Известно, что природные системы кроме основных компонентов содержат разнообразные примеси. Поэтому химический состав минералов часто не следует строго стехиометрическим отношениям. Реальная структура минералов в ряде случаев отличается от средней (идеализированной) структуры. В силу неконтролируемости природных процессов минералам присущи дефекты различного рода. Все это влияет на порошковые дифракционные спектры (наборы $d, I/I_0$), изменяющиеся от образца к образцу, в которых наблюдаются вариации межплоскостных расстояний и отдельных интенсивностей, искажение формы рефлексов и изменение числа линий в спектре.

Отличия реальной структуры минералов от средней (идеализированной) структуры в той или иной мере определяются условиями их образования и существования. С другой стороны, реальная структура несет в себе информацию, которая отражает условия образования (их различия от образца к образцу) минералов – это их типоморфные особенности. Поэтому «очистка», «исправление» порошковых спектров минералов может вызывать потерю этой важной геологической информации. Наблюдаемые различия между минералами и их синтетическими аналогами вызывает дополнительные трудности и осложняет процесс проведения РФА.

Рассмотрим подробнее структуру указателя комплексов информативных линий стандартных фаз. В окончательной форме указателя таких линий в комплексе оставлено пять. Это самые сильные линии порошковых спектров минералов. В строчке указателя они располагаются в порядке уменьшения интенсивности. При совпадении интенсивности линий на первое место в строке записывается линия с наибольшим значением межплоскостного расстояния. За каждым комплексом значений межплоскостных расстояний и их относительных интенсивностей в строке указателя приводится название минерала на русском и английском языках, и идеализированная химическая формула минерала. В последней графе указателя записан номер таблицы карточки (идентификатор) (см. таблицу 5).

Каждая линия комплекса путем циклической перестановки выводится на первую позицию в строке. Таким образом, в указателе каждый минерал записывается три-пять или больше раз. В первой

колонке указателя-ключа все значения характерного комплекса линий располагаются в порядке их уменьшения, то есть практически повторяется ключ, использовавшийся при «ручной» работе с определителем.

Вторым указателем «рентгенографического определителя минералов» является алфавитный указатель. В нем приводятся названия минералов по алфавиту, три значения межплоскостных расстояний наиболее интенсивных линий и номер таблицы. Таким образом, по названию минерала возможно проверить его правильность, сопоставив его самые сильные линии с тремя или пятью интенсивными линиями стандарта, или провести сравнение полученных аналитиком порошковых данных с полной таблицей спектра стандарта, найдя его по номеру таблицы-карточки. То есть, при наличии названия минерала по алфавитному указателю возможно судить о правильности названия определяемой фазы.

Ежегодное увеличение числа порошковых стандартов примерно на две тысячи карточек существенно увеличивает объем определителей и усложняет процедуру поиска вероятных стандартов при идентификации фаз и определения фазового состава анализируемых образцов, требуя все больших затрат времени на РФА. Одним из путей выхода из этой ситуации является создание специализированных баз данных меньшего объема и предназначенных для решения частных задач. Например, подбаза данных: минералы, сульфиды, оловосодержащие минералы и т. п.

Использование таких мини-файлов сохраняет возможность «ручного метода» идентификации и обеспечивает уменьшение затрат времени на эту работу. Чтобы работать с полной картотеккой, которая в настоящее время насчитывает более 80000 карточек чистых фаз, абсолютно необходимо использовать современные компьютерные информационные технологии. При этом идет усовершенствование поисковых методик, например, учитывая следующие правила.

1. Все порошковые спектры стандартов включаются в определитель по меньшей мере один раз с парой межплоскостных расстояний (d_1, d_2) , где d_1 – самая интенсивная, d_2 – следующая за ней по интенсивности линия.

2. Комплекс информативных линий стандартов представлен в указателе дважды: (d_1, d_2) , (d_2, d_1) , если $I_2/I_1 > 0,75$, а $I_3/I_1 \leq 0,75$, то есть $I_1 > I_2 > I_3$.

3. Комплекс информативных линий стандарта представлен в указателе тремя записями: (d_1, d_2) , (d_2, d_1) , (d_3, d_1) , если, $I_2/I_1 > 0,75$, $I_3/I_1 > 0,75$, а $I_4/I_1 \leq 0,75$, то есть $I_1 > I_2 > I_3 > I_4$.

4. Запись комплекса информативных линий стандарта в указателе производится четыре раза: (d_1, d_2) , (d_2, d_1) , (d_3, d_1) , (d_4, d_1) , если $I_4/I_1 \leq 0,75$.

В результате такого способа оценки интенсивности соотношения линий информативного комплекса получается несколько записей для одной фазы.

Использование порошковых дифракционных спектров стандартов в числовой форме, с одной стороны, позволили создать универсальную базу данных, а с другой – разработать стратегию поиска, выбора и сопоставления вероятных стандартов из баз данных по комплексам информативных линий спектра.

Указанные правила могут быть использованы и в том случае, если стандарты записей в различных базах данных несколько отличаются друг от друга. Такие отличия можно найти, например, в таблицах международного образца и принятого в СССР. Последний сохранился и в России, и в Белоруссии и, в принципе, легко согласуется с международным (табл. 6)

Таблица 6

Пример таблиц форматов числовых значений порошковых дифракционных спектров

1. Международный

Основные		Дополнительные		
$2\theta_{изм}, (^{\circ})$	I/I_0	$d_{изм}, (\text{Å})$	hkl	$\theta, (^{\circ})$

2. Отечественный (стандарт СССР)

$d_{изм}, (\text{нм})$	$d_{выч}, (\text{нм})$	I/I_0	hkl	$d, (\text{нм})$

Необходимо обратить внимание на тот факт, что таблицы $(d, I/I_0)$ стандартных фаз, помещенных в базу данных, и спектры анализируемых материалов получаются из эксперимента. Следовательно, они определены с некоторыми погрешностями, и в большинстве своем эти погрешности аналитику не известны, о чем следует по-

мнить при идентификации. Кроме того, вещество стандарта может иметь несколько иной состав, особенно если в качестве стандартов используются минеральные фазы, и могут не совпадать значения d с экспериментальными данными анализируемой пробы. И это следует всегда учитывать при проведении идентификации.

13.3. Система автоматической идентификации веществ по рентгенограммам

Наличие в спектрах стандартов комплекса информативных линий позволило сделать (определить) стратегию поиска – выбора в форме двухэтапного процесса идентификации. Первый этап поиска вероятных стандартов состоит в сопоставлении наиболее интенсивных рефлексов анализируемого образца с линиями стандартов по указателю информативных линий с тем, чтобы найти номера карточек или таблиц вероятных стандартов. На втором этапе сопоставляются полные спектры стандартов и анализируемой пробы, при этом количества линий сравнения стандарта и анализируемой пробы могут существенно отличаться. Кроме того, задача осложняется тем, что на рентгенограммах стандарта и исследуемого вещества интенсивности рефлексов могут быть перераспределены, то есть при сравнении по указателю (ключу) произойдет совпадение лишь части рефлексов, даже если вероятный стандарт выбран правильно. При этом аналитик, как правило, учитывает дополнительную информацию, например, об элементном составе и других свойствах, имеющихся у него. На рис. 36 изображена блок-схема этой стратегии рентгенографического фазового анализа.

Наличие в базе данных большого числа карточек стандартов делает процесс идентификации достаточно трудоемким и длительным. Кроме того, результаты идентификации и выводы зависят от опыта и искусства аналитика, и поэтому они носят в известной мере субъективный характер. Однако ручной метод идентификации по порошковым дифракционным спектрам анализируемых материалов и в будущем будет использоваться, главным образом, при работе с визуально измеренными данными. Поэтому естественным шагом развития РФА явилась разработка автоматизированных систем идентификации на базе ЭВМ компонентов состава анализируемых образцов.

Как уже подчеркивалось выше, с увеличением объема баз данных порошковых дифракционных спектров стандартов возросла трудоемкость РФА, а затраты времени на поиск вероятных стандартов анализируемого образца увеличились настолько, что стал вопрос о его рентабельности. Возникла необходимость автоматизации РФА.

С 60-х годов XX века начато интенсивное использование ЭВМ в рентгеноструктурном анализе, а также разработка методов и программ автоматической идентификации рентгеновских дифракционных спектров с помощью компьютеров. Исследования были направлены, в первую очередь, на решение двух основных проблем:

1) формирование машинной базы данных (разработка удобного машинного формата);

2) логическая и математическая формализация методов качественного РФА (создание эффективных алгоритмов автоматической идентификации, сближение качественного и количественного РФА).

Объем информации, содержащийся в стандартной карточке, достигает одного килобайта, таким образом, универсальная база данных ICDD в настоящее время содержит информацию, превышающую 100 мегабайтов. Для ее хранения необходимы компактные накопители типа CD-ROM (типичный CD-ROM—compact disk read only memory – может содержать до 680 мегабайт данных), программы сжатия информации. Автоматическая идентификация с помощью машинной картотеки заключается в непрерывном и многократном чтении информации с машинных носителей (МНД или МНЛ).

Так как обмен информацией между накопителем и ОЗУ ЭВМ – достаточно длительный процесс, то он, в конечном счете, определяет

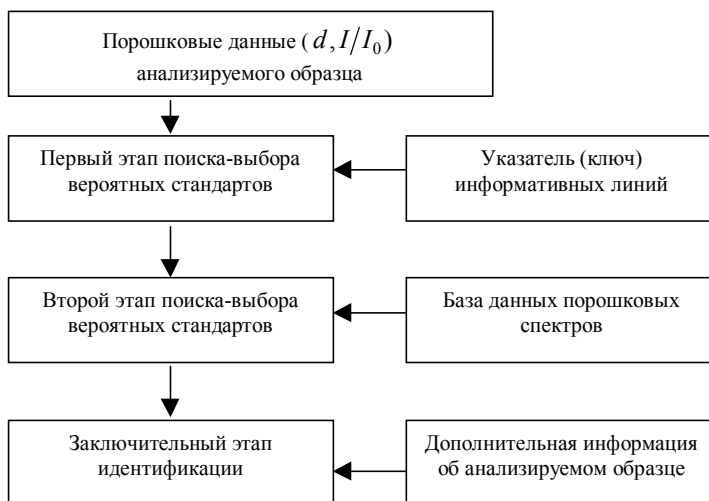


Рис. 36. Схема стратегии поиска-выбора вероятных стандартов

быстродействие программ автоматической идентификации. Это обстоятельство привело к значительному упрощению машинного формата карточки, описывающей данные стандарта. Благодаря этому, все системы автоматической идентификации используют базу данных специального формата и структуры, позволяющие повысить быстродействие процедуры поиска и выбора вероятных стандартов, точнее их порошковых спектров.

Наиболее важным моментом процесса автоматической идентификации является возможность быстрого просмотра баз данных и получения числовой характеристики степени совпадения спектра стандарта с изучаемым спектром. Достоверность этой характеристики зависит от принятой модели спектра, при проведении идентификации, и сложности вычисляемого критерия соответствия сопоставляемых спектров.

Итак, проблема как ручной, так и автоматизированной идентификации заключается в том, чтобы найти такой набор стандартов, в котором можно обнаружить спектр, наиболее близкий к спектру анализируемого материала. Забегая вперед, следует указать, что большинство существующих систем автоматизированной идентификации (САИ) построено на представлении детерминистической модели спектров, и только в конце 70-х годов XX века была предложена статистическая модель спектра для стандартов и анализируемого материала. Первые сообщения о системах идентификации фазового состава кристаллических смесей появились в середине 60-х годов прошлого века и все они не предусматривали использование электронно-вычислительных средств. Но уже в 70-е годы XX века появились «машинные» системы рентгенофазового анализа. В частности, для смесей предлагалось использовать функцию, позволяющую строить модельные стандарты смесей, имеющие вид:

$$I(d) = \sum_{i=1}^M c^i I_0^i(d) = I(d)_{\text{mod}} \quad (75)$$

где $I_0(d), I_0(d)_{\text{mod}}$ – спектральная функция i -го стандарта и модели соответственно, c^i – множитель, пропорциональный концентрации i -го стандарта в анализируемой пробе, M – число стандартов в базе данных. Таким образом, задача идентификации заключается в отыскании стандартов, условные концентрации которых больше нуля, то есть $c^i > 0$, где $i = 1, 2, \dots, n, n \leq M$. Однако для этой системы из n уравнений $i = 1, 2, \dots, n$, не является единственным, так как M боль-

ше числа уравнений (p). Для устранения неоднозначности, исходя из предварительного анализа, уменьшить число элементов (фаз) M до $M_p < p$. В таком случае процедура поиска-выбора вероятных стандартов при идентификации спектра анализируемого материала складывается из двух этапов:

а) предварительное сокращение вероятных стандартов в анализируемой пробе;

б) уточнение списка отобранных стандартов.

На первом этапе с помощью различных критериев из банка данных выбирается M_i вероятных стандартов. Для этого рассчитываются численные значения критериев, и результаты упорядочиваются по убыванию их значений, составляется первый список вероятных стандартов. Он может быть достаточно большим, $M_i \leq 50$. Затем задается некоторый «порог», на основании которого в новый список вероятных стандартов вносятся лишь те значения, для которых числовое значение критерия – больше этого «порога». Расчет критериев производится для трех-пяти линий информативного комплекса в спектрах вероятных стандартов. Этот прием используется во всех автоматизированных системах поиска-выбора вероятных стандартов. Его достоинство в том, что реализуется быстрый просмотр большого объема спектральной информации, а недостатком является сложность определения оптимального «порогового» значения критерия правильности выбора.

Второй этап заключается в уточнении фазового состава анализируемого материала, используются только спектры стандартов, вошедшие в список. Эта процедура имеет три варианта.

1. Вычисление значений критериев и компоновка таблицы соответствия линий спектров стандартов анализируемому спектру и ее анализ. Это типичный способ обработки полученных на ЭВМ данных используется практически во всех автоматизированных системах РФА. Одним из его вариантов является вывод на дисплей штрих-диаграмм анализируемой пробы и вероятных стандартов. Существенным препятствием этого наглядного приема является ограниченность числа помещающихся на экране спектров.

2. Оценка условных концентраций отобранных спектров стандартов и выбор лишь тех, у которых они превышают заданный уровень значимости. Этот вариант позволяет производить количественную оценку вероятных фаз, составляющих анализируемый образец. Для взаимного соответствия линий составляется система из (p) уравнений вида (см. (74)):

$$I_L = \sum_{i=1}^{M_i} c^i I_{oL\langle K \rangle}^i, \quad (76)$$

где $i = 1, 2, \dots, p, M_i < p$.

Определение фазового состава сводится к минимизации по c^i выражения

$$(c^1, c^2, \dots, c^{M_i}) = 1 - \sum_{i=1}^{M_i} c^i I_{oL\langle K \rangle}^i, \quad (77)$$

где $I_{oL\langle K \rangle}^i$ – интенсивность i -той линии стандарта с соответствующей

k -той линии пробы при ограничениях $c^i > 0$ и $\sum_{i=1}^{M_i} c^i = 1$. Стандар

дарты, для которых c^i – меньше заданного уровня значимости исключаются из списка, и окончательный состав анализируемого образца

составляет M_2 фаз, причем $M_2 < M_1$. Недостатком этого варианта автоматизированного рентгенографического фазового анализа является наличие в базе данных стандартов с «близкими» спектрами (например, изоструктурных соединений, изоморфных смесей, полиморфов и др.), вследствие чего эта система уравнений может привести к ошибочным результатам. В целом задача определения фазового состава является некорректной и требует выполнения дополнительных процедур и учета дополнительных условий. Таким образом, на окончательном этапе идентификации фазового состава анализируемого материала следует с осторожностью использовать этот вариант.

3. Использование для идентификации разных комбинаций спектров вероятных стандартов («теоретические» смеси) с вариациями фазового состава и условных концентраций в них, выбирая из них один или несколько наиболее вероятных вариантов «теоретической» смеси. В этом способе сопоставляются спектры возможных смесей, сконструированные на первом этапе из отобранных вероятных стан

дартов. Их число $N = \sum_{i=1}^{M_i} A_{M_1}^i$, где $A_{M_1}^i$ – число сочетаний из M_1 по i .

Предполагается, что одна из этих «теоретических» смесей соответствует по составу и содержанию анализируемому образцу. В этом варианте РФА, кроме вычисленных условных концентраций, исследуется соответствие различных модельных и анализируемого спек

ров. Из-за неадекватности математической модели спектра (недостаточно одной оценки ее статистических характеристик и других неучтенных факторов), существует довольно высокая вероятность, что будет выбран не истинный, а близкий к анализируемому модельный спектр. Поэтому в качестве конечного результата анализа разумно выбирать несколько «теоретических» спектров возможных смесей.

Оценка близости сопоставляемых спектров осуществляется с помощью соответствующих, в том числе и рассмотренных ранее, критериев. В случае, когда критерий далек от определенного предельного значения, наиболее вероятным является отсутствие в используемой базе данных нужного стандарта. Критерий правильного выбора решения задачи рентгенофазового анализа может быть рассчитан, например, по следующей методике.

Из баз данных, содержащих наборы $(d_{i,k}; I_{i,k,T})$, где i – индекс рефлекса, k – индекс фазы, выделяется группа, соответствующая составу и свойствам изучаемого кристалла. Затем рассчитывается фактор совпадения первого рефлекса на рентгенограмме с таблицей-эталоном, принятой за первую ($k = 1$).

$$\Delta_1 = \frac{K}{\delta d/d} \left[1 - 2 \frac{|d_{i,1,T} - d_{i,\varepsilon}|}{d_{i,1,T} + d_{i,\varepsilon}} \right] + \frac{K'}{\delta I/I} \left[1 - 2 \frac{|I_{i,1,T} - I_{i,\varepsilon}|}{I_{i,1,T} + I_{i,\varepsilon}} \right], \quad (78)$$

где $d_{i,k,T}; I_{i,k,T}$ – межплоскостное расстояние и интенсивность i -того рефлекса, эталонной фазы, принятой за первую соответственно; $\delta d/d, \delta I/I$ – относительные экспериментальные погрешности измерения d и I . K и K' определяются условиями эксперимента.

Из всех рефлексов выбирается тот, для которого Δ_1 имеет наибольшее значение, далее производится сравнение второго рефлекса с табличными значениями и так далее. Интегральная оценка совпадения рассчитывается по формуле $\Delta_s = \sum \Delta_{i,\varepsilon}$. Затем производится сравнение с последующей таблицей (т. е. следующей записью в базе данных) и т. д. Для окончательного выбора фазы эталона необходимо брать варианты с наибольшим Δ_s . Если есть «лишние» рефлексы в таблице-эталоны или рентгенограмме, то при расчете Δ надо учесть величины $1/(\delta d/d + K \delta I/I)$ соответствующие «лишним» рефлексам.

Как правило, при решении задачи РФА в автоматизированных системах используется интерактивный (диалоговый) режим, обеспечивающий ввод информации, задание параметров анализа и осуществление управления вычислительным процессом в зависимости от

промежуточных результатов. Окончательные результаты анализа выводятся на экран дисплея или принтер.

Важным этапом развития систем автоматической идентификации фазового состава кристаллических смесей явилось создание российскими учеными достаточно мощных систем, таких как ФАЗАН (фазовый анализ), АРФА (автоматический рентгеновский фазовый анализ) и АРИС (автоматизированное рентгеновское исследование состава). Последнюю можно рассматривать как подсистему «автоматизированной информационной системы данных о материалах» (АИСМ). Этот список не включает все разработки, выполненные в семидесятые – девяностые годы прошлого столетия в Советском Союзе. За границей также разрабатывались аналогичные программы. Базовые теоретические основы этих программных систем были общими и, несмотря на отдельные особенности, все они включали следующие элементы: 1) машинную базу данных; 2) программные средства, предназначенные для формирования, пополнения и корректирования базы данных; 3) программу идентификации – основной рабочий инструмент пользователя; 4) совокупность тестов – контрольных задач, позволяющих проверять правильность программы идентификации; 5) методику проведения автоматической идентификации. Эти системы были ориентированы на эксплуатацию больших машин коллективного пользования.

Рассматривая имеющиеся автоматизированные системы рентгеновского фазового анализа поликристаллов, можно отметить, что все они построены на принципе расчета критериев соответствия порошковых спектров анализируемого материала и модели (совокупности спектров вероятных стандартов). Такому подходу присущи три недостатка.

1. Быстрый рост количества «шумовых» стандартов при ослаблении критериев соответствия.

2. Невозможность автоматической идентификации при отсутствии в базе данных адекватных стандартов.

3. Слабые возможности использования имеющейся у аналитика дополнительной информации о химическом составе образцов в процессе диалога с ЭВМ.

Были сделаны различные попытки устранить указанные недостатки, например, были использованы следующие приемы.

1. Перемещение «центра тяжести» от сравнения спектров «стандартизированный материал» к предварительному созданию выборок из базы данных на основе имеющейся у пользователя информации об элементном составе анализируемых образцов.

2. Хранение в базе данных порошковых спектров групп образцов общего происхождения и использования их при идентификации подобно спектрам стандартов чистых фаз для классификации их сходства и различия.

3. Описание процесса идентификации компонентного состава материалов с помощью специального языка, позволяющего формулировать самые разнообразные стратегии в зависимости от полученных данных и уже полученных результатов.

Описанные принципы как ручного, так и машинного рентгеновского фазового анализа, типы баз данных, форматы для единого, стандартного представления порошковых дифракционных данных в базе данных и критерий надежности (или критерий качества); отмечены особенности порошковых спектров кристаллов, используемых в качестве стандартов. Охарактеризован поисково-справочный аппарат баз данных, используемый в ручном варианте рентгеновского фазового анализа и его изменений при увеличении числа стандартов.

В настоящее время используется несколько десятков систем идентификации фаз по рентгенограммам. Из-за большого числа стандартных фаз невозможно напрямую решать задачу качественного рентгеновского фазового анализа. Эффективность работы систем автоматизированной идентификации существенно зависит от использования методов и алгоритмов обработки информации.

Обзор систем автоматической идентификации показывает, что:

1) в большинстве систем автоматической идентификации с целью сокращения времени анализа реализуются многоэтапные стратегии идентификации с использованием различных критериев;

2) завершен переход от больших ЭВМ коллективного пользования к персональным компьютерам, снабженным быстродействующим программным обеспечением, которое позволяет осуществлять идентификацию с большой скоростью;

3) большинство систем автоматической идентификации являются эмпирическими, копирующими в основном метод ручной идентификации;

4) в качестве меры близости между спектрами стандартов и анализируемого образца используются разнообразные критерии соответствия, зачастую не имеющие всеобщего признания.

Наконец, еще раз следует отметить, что проблема идентификации компонентного состава поликристаллических материалов, как и любая задача, связанная с обработкой данных, является в математи-

ческом отношении некорректной, и ее решение требует применения метода регуляризации и разумного привлечения дополнительной информации.

Дальнейшее развитие систем автоматизации качественного рентгеновского фазового анализа просматривается в использовании метода «подгонки» (согласования) анализируемого и модельного спектров. Разработка систем автоматической идентификации, вероятно, не будет никогда завершена окончательно. Ждут своей разработки частные определители, необходимые для анализа некристаллических, например, полимерных, и других систем. Задачи такого типа, на наш взгляд, вполне посильны студентам, магистрантам и аспирантам. Именно для них в первую очередь предназначено данное учебное пособие. Поэтому мы считаем необходимым привести примеры баз данных (см. таблицу 7), имеющих поисково-справочный аппарат, а также перечень литературных источников, отражающих оригинальные разработки в области рентгенографического фазового анализа.

В заключение приведем далеко не полный список работ, в которых читатель сможет найти дополнительные сведения по интересующим его вопросам.

13.4. Литература по проблемам рентгенофазового анализа

Амангельдиев Б.Р., Мурзахметов А.Б., Шиповалов Ю.В. Автоматизация рентгеновского фазового анализа минералов // Рентгенография минерального сырья.—М.: Недра, 1974.—Вып. 10.—С.64–66.

Болдырев А.К., Михеев В.И., Ковалев Г.А. и др. Рентгенометрический определитель минералов // Зап. Ленингр. горный ин-т.—1968.—Т. XI.— № 2.—157 с.

Бурова Е.М., Жидков Н.П., Зубенко В.В., Уманский М.М., Щедрин Б.М. Алгоритмизация процесса обработки данных рентгеновского фазового анализа // Доклады АН СССР, 1977.—Т. 232.—№ 5.—С.1066–1068.

Бурова Е.М., Жидков Н.П., Зубенко В.В., Уманский М.М., Щедрин Б.М. Информационно-поисковая система для рентгеновского фазового анализа // Кристаллография. — 1977.—Т. 27.—№ 6.—С.1182–1190.

Бурова Е.М., Жидков Н.П., Щедрин Б.М. Задача определения состава поликристаллической смеси по ее рентгенограмме с помощью набора соответствующих эталонных рентгенограмм // Математические вопросы структурного анализа.—М.: МГУ, 1978.—С.53–67.

Бурова Е.М., Жидков Н.П., Зубенко В.В., Уманский М.М., Щедрин Б.М. Архитектура и наполнение системы программ ФАЗАН-78 //

Таблица 7

Примеры баз данных порошковых дифракционных спектров, имеющих
поисково-справочный аппарат

Классы соединений	Число Спектров	Авторы	Литературные источники	Год изд.
Минералы разных классов	288	Болдырев А.К. Михеев В.И. Ковалев Г.А.	Зап. Ленинград. горный ин-т. Т. XI-XIII. Вып. 1-2. 272с.	1938
Урановые и урансо- держащие минералы	123	Сидоренко Г.А.	Рентгенографический определитель урановых и урансодержащих минералов	1960
Минералы редких земель	141	Ложникова О.Н. Яковлева С.Я.	Рентгенографический определитель минералов, содержащих редкоземельные элементы. М.: ОНТИ. «Гиредмет»	1961
Минералы разных классов	314	Михеев В.И.	Рентгенометрический определитель минералов. Л.: Недра. 367 с.	1965
Бораты	232	Кондратьева В.В.	Рентгенографический определитель боратов. М.: Наука. 207 с.	1969
Фосфаты	249	Васильев Е.К. Кашаева Г.М. Ущаповская З.Ф.	Рентгенографический определитель минералов (класс фосфатов). М.: Наука. 207 с.	1974

Классы соединений	Число Спектров	Авторы	Литературные источники	Год изд.
Оловосодержащие минералы разных классов	36	Васильев Е.К. Васильева Н.П.	Рентгенографический определитель оловосодержащих минералов. Н.: Наука. 78 с.	1977
Карбонаты	154	Васильев Е.К. Васильева Н.П.	Рентгенографический определитель карбонатов. Н.: Наука. 144 с.	1980
Цеолиты	246	Семушкин В.Н.	Рентгенографический определитель цеолитов. Н.: Наука. 128 с.	1988
Цеолиты	24	Семушкин В.Н.	Рентгенографический определитель цеолитов (дополнение). Улан-Уде.: БНД СО АН СССР. 36 с.	1989
Phases of different groups	3928	ASTM	Powder diffraction files	1945
Phases of different groups	>60000	ICDD	Powder diffraction files. Sets 1-43. Swarthmore: ICDD. USA	1993

Математические вопросы структурного анализа.—М.: МГУ, 1979.—С.28–37.

Бурова Е.М., Жидков Н.П., Зубенко В.В., Уманский М.М., Щедрин Б.М. Практика определения фазового состава поликристаллических смесей с помощью программ «ФАЗАН» // Математические вопросы структурного анализа.—М.: МГУ, 1980.—С.55–76.

Бурова Е.М., Малов В.М., Сидоренко Г.А., Щедрин Б.М. Автоматический качественный анализ минеральных смесей с помощью ЭВМ // Советская геология. — 1985.—№ 11.—С.3–19.

Бурова Е.М., Щедрин Б.М. О некорректности постановки задачи определения фазового состава поликристаллических смесей // Математические вопросы структурного анализа.—М.: МГУ, 1981.—С.39–44.

Васильев Е.К., Васильева Н.П. Рентгенографический определитель карбонатов.—Новосибирск: Наука, 1980.—144 с.

Васильев Е.К., Васильева Н.П., Ушаповская З.Ф. О требованиях к данным, представляемых в рентгенографические определители минералов // Физические и химические исследования горных пород и минералов.—Иркутск: Изд. Вост.-Сиб. Филиала СО АН СССР, 1977.—С.57–65.

Васильев Е.К., Кашаева В.М., Васильева Н.П., Ушаповская З.Ф. Рентгенографический определитель минералов (класс фосфатов).—М.: Наука, 1974. — 207 с.

Васильев Е.К., Лиопо В.А. Некоторые вопросы рентгенографического фазового анализа // Минералог. сборник Львовского ун-та. — Львов: ЛьвГУ, 1978.— № 32. — Вып. 2. — С.27–33.

Васильев Е.К., Нахмансон М.С. Качественный рентгеновский анализ.—Новосибирск: Наука, 1986.—196 с.

Васильев Е.К., Нахмансон М.С. Проблема автоматической идентификации рентгендифракционных данных / Методы дифракционных исследований кристаллических минералов.—Новосибирск: Наука, 1989.— С.78–87.

Демеченко И.К., Походня П.П., Карманов В.И., Тарасевич Н.И. Алгоритм расшифровки дифрактограмм многокомпонентных схем // Кристаллография. — 1974.—Т.19. — № 3.— С.639–641.

Евграфов А.А., Нахмансон М.С., Черный Ю.А. Проблема идентификации фаз при качественном анализе поликристаллических смесей // Аппаратура и методы рентгеновского анализа (АМРА).—Л.: Машиностроение, 1979. — Вып. 22. — С.42–46.

Зевин Л.С., Завьялова Л.А. Количественный рентгенографический фазовый анализ.—М.: Недра, 1974.—184 с.

Иогансен И.В. Дебаграммы глинистых минералов // Кристаллография.–М.–Л.: Углетехиздат, 1952.–С.135–167.

Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных фаз. – М.–Л.: ГИТЛЛ, 1952.–588 с.

Ковалев Г.А. Эталонные порошковые диаграммы некоторых минералов из класса элементов сульфидов и окислов // Материалы ЦНИГРИ. – Геохимия.–Сб. № 2.–1937.–С.59–112.

Кондратьева В.В. Рентгенографический определитель боратов.–Л.: Недра, 1969.–248 с.

Консон Е.Д., Нахмансон В.С., Степанова Н.В. Система качественного рентгенофазового анализа на основе алгоритмов линейного программирования // АМРА.–Л.: Машиностроение, 1983. – Вып. 31.– С.54–61.

Кулик В.Т., Еремеев И.С., Литвинчук Н.И. Банк данных рентгеноструктурного анализа как подсистема автоматизированной системы данных о материалах (АИСМ) // АМРА.–Л.: Машиностроение, 1979. – Вып. 22.– С.130–133.

Лиопо В.А., Гимпель Н.Н., Васильев Е.К. Рентгеновский фазовый анализ с использованием базы данных // Применение рентгеновских лучей в науке и технике.–Иркутск: ИГУ, 1995.–С.125–131.

Малов В.М., Сидоренко Г.А., Бурова Е.М., Щедрин Б.М. Проблема автоматизации качественного фазового рентгенографического анализа природных систем переменного состава // Рентгенографический анализ руд и минералов.–М.: ВИМС, 1986.–С.120–132.

Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.–М.: ФизматГиз, 1961.–693 с.

Михеев В.И. Эталонные дебаграммы минералов каменного лития // Зап. Ленинград. горного института, 1939.–Т. 1. Вып. 1.–С.1–93.

Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов.–М.: Госгеолтехиздат, 1957.–868 с.

Нахмансон М.С. Диагностика состава минералов рентгендифракционными и спектральными методами.–Л.: Машиностроение, 1990.–358 с.

Нахмансон М.С., Фекличев В.Г. Диагностика состава материалов рентгендифракционными и спектральными методами.–Л.: Машиностроение, Лен. отд., 1990.–351 с.

Пиворюнас В. Система автоматизированного рентгенофазового анализа (АРФА) / Статистические проблемы управления.–Вильнюс: ИМиК ЛитССР.– Вып. 93.–С.232–247.

Сидоренко Г.А. Рентгенографический определитель минералов урана.—М.: Энергоиздат, 1981.—192 с.

Сидоренко Г.А. Рентгенографический определитель урановых и ураносодержащих минералов.—М.: Недра, 1960.—116 с.

Уманский Я.С., Сканев Ю.А., Иванов А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронография.—М.: Metallurgia, 1982.—632 с.

Фекличев В.Г. Диагностика минералов. Теория, методика, автоматизация.—М.: Недра, 1975.—350 с.

Фекличев В.Г., Григорашенко И.Д. Информационно-диагностическая система для минералов: Справочное пособие. — М.: Недра, 1986.—182 с.

Чичагов А.В., Белонижко А.Б. и др. Информационно-вычислительная система по кристаллоструктурным данным минералов (МИН-КРИСТ) // Кристаллография.—1990.—Т. 35.— № 3.—С.610—616.

Якимов И.С., Бондаренко А.А., Кирик С.Д., Круглик А.И. Принципы реализации и состав интерактивной системы рентгеноструктурного анализа поликристаллов: Препринт № 672ф.—Красноярск: Ин-т физики СО АН СССР, 1990.—52 с.

14. МЕТОДЫ РЕНТГЕНДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

За последние 20–25 лет в физике конденсированного состояния произошли значительные изменения, касающиеся объектов изучения. Если раньше основное внимание уделялось кристаллам, то сейчас исследователи все больше интересуются системами с молекулярной беспорядочностью, которые называют жидкостями, если они обладают текучестью, и стеклами, если характеризуются твердостью. Рассмотрим возможные методы рентгеновской дифрактометрии на примере изучения структурных особенностей стекол разного состава.

Формулы для расчета амплитуды рентгеновского излучения (см. (25)) справедливы для объектов с любой, в том числе и с некристаллической структурой. Для веществ с дальним порядком (монокристаллов) можно рассчитать координаты атомов, ограничиваясь объемом ячейки в кристаллической решетке. В аморфных объектах, которые характеризуются ближним порядком, координаты атомов определить невозможно, но можно рассчитать распределение усредненных межатомных векторов, вес которых равен произведению электронной плотности на их концах. Эти распределения называются функциями радиального распределения атомной плотности (ФРРАП).

Для идеального одноатомного газа (газ с полным разупорядочением) интерференция лучей, рассеянных на отдельных молекулах, отсутствует, то есть (в относительных единицах):

$$A(S) = f; \quad I(S) = f^2. \quad (79)$$

Для смеси идеальных газов

$$I(S) = \sum_{j=1}^N f_j^2 = N\hat{f}^2, \quad (80)$$

где N – число молекул в рассеивающем объеме, \hat{f} – усредненная рассеивающая способность атомов смеси.

«Молекула идеального газа» уже имеет структурный параметр a_{ij} – расстояние между ее j -тым и i -тым атомами. В соответствии с формулой Дебая,

$$I_N(S) = \sum_i^N \sum_k^N f_j f_k \frac{\sin 2\pi S a_{jk}}{2\pi S a_{jk}} \quad (81)$$

для двухатомной молекулы с межатомным расстоянием можно записать:

$$F^2 = 2f^2 + 2f^2 \frac{\sin 2\pi Sa}{2\pi Sa} = 2f^2 \left(1 + \frac{\sin 2\pi Sa}{2\pi Sa} \right). \quad (82)$$

Из формул (79,80) следует, что если для идеальных одноатомных газов обратное пространство непрерывно и меняется пропорционально \hat{f}^2 , но монотонности изменения «плотности» обратного пространства для молекулярных газов нет, хотя оно остается непрерывным. На рентгенограмме такого объекта появятся более или менее выраженные максимумы – гало. Для отыскания экстремального значения интенсивности необходимо решить уравнение:

$$\frac{\partial I}{\partial S} = \frac{\partial F^2}{\partial S} = 0,$$

отсюда

$$\frac{\cos 2\pi Sa \cdot 2\pi a \cdot 2\pi Sa - \sin 2\pi Sa \cdot 2\pi a}{(2\pi Sa)^2} = 0, \quad (83)$$

если $2\pi Sa = x \neq 0$, уравнение принимает вид:

$$\operatorname{tg} x = x. \quad (84)$$

Решая это уравнение любым из числовых методов, получим для первого максимума $x = 7,7244$, то есть $S'_{\max} = 1,23$, но

$$S = \frac{x}{2\pi a} = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda},$$

тогда

$$a = \frac{0,615\lambda}{\sin \vartheta_{\max}}, \quad (85)$$

где ϑ_{\max} – угловое положение первого максимума рассеяния. По имени автора выражение (85) называется формулой Эренфеста.

Вероятностная функция, описывающая распределение атомов в аморфном объекте, имеет следующие особенности: $\rho(x) \neq 0$ при малых x и флуктуирует в соответствии с условием $\lim_{x \rightarrow \infty} \rho(x) = 1$.

Функция интерференции для изотропного объекта описывается выражением:

$$i(S) = 1 + \frac{1}{V} \int [\rho(r) - 1] \exp(-2\pi i S r) dV_r, \quad (86)$$

где S, r – векторы, r можно определить его модулем, углом α к вектору S и положением плоскости rS , относительно начального положения. Тогда,

$$\int [\rho(r) - 1] \exp(-2\pi i S r) dV_r = \int_{x=0}^{\infty} \int_{\alpha=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} [\rho(r) - 1] \exp(-2\pi i S r \cos \alpha) 2\pi r \sin \alpha d\alpha dr \frac{d\varphi}{2\pi}.$$

Итак, для аморфного объекта можно использовать формулу

$$i(S) = 1 + \frac{1}{SV} \int [\rho(r) - 1] \exp 2\pi i S r r dr, \quad (87)$$

где S и r не векторы, а их модули, то есть просто числа. Величина $\rho(r)/V_r = \rho_0(r)$ есть атомная плотность. Выражение $4\pi r^2 \rho_0(r) dr$ определяет число атомов в сферическом слое, ограниченном радиусами r и dr . Тогда

$$i(S) = 1 + \int 4\pi r [\rho_0(r) - \rho_0] \frac{\sin 2\pi S r}{2\pi S r} dr, \quad (88)$$

где $\rho_0 = 1/V_1$ – средняя плотность данного вещества. Так как среднее значение $i(S) = 1$, то $i(x)$, определяя флуктуацию вокруг среднего, оценивают интерференцию на атомах. Из (88) следует:

$$[i(S) - 1] = \frac{2}{S} \int [\rho_0(r) - \rho_0] \sin 2\pi S r x dx. \quad (89)$$

Запишем Фурье-трансформанту для условия (89):

$$[\rho_0(r) - \rho_0] = \frac{2}{r} \int [i(r) - 1] \sin 2\pi S r \cdot S dS.$$

или

$$4\pi r^2 \rho_0(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 8\pi r \int [i(r) - 1] \sin(2\pi S r) S dS. \quad (90)$$

Последнее уравнение, полученное Цернике и Принсом, используется для практических расчетов структуры аморфных объектов.

$$i(S) - 1 = \frac{I(S)}{f^2(S)} - 1 = \frac{I(S) - f^2(S)}{f^2(S)}, \quad (91)$$

т. е.

$$4\pi r^2 \rho_0(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 8\pi r \int_{S_1}^{S_2} \frac{I(S) - f^2(S)}{f^2(S)} \sin(2\pi S r) S dS. \quad (92)$$

Уравнение (92) позволяет рассчитать функцию радиального распределения атомной плотности (ФРРАП) на основе экспериментальных рентгенограмм. В качестве примера рассмотрим рассеяние рентгеновского излучения на стеклах, состав которых приведен в таблице 8.

От окисной формы записи состава легко перейти к долевого вида E_k^i , где i – индекс элемента, k – число его долей в стекле. В этом случае величина $f^2(S)$ имеет вид:

$$f^2(S) = \sum_i [k_i f_i(S)]^2 \quad (93)$$

Режим получения рентгенограмм следующий:

ускоряющее напряжение	– 26 кВ (медный антикатод);
ток через трубку	– 10 мА;
скорость вращения счетчика	– 2 град.мин ⁻¹ ;
постоянная времени	– 2 с;
скорость движения ленты потенциометра	– 720 мм/час;
предел измерения	– $4 \cdot 10^3$ имп · с ⁻¹ ;
усиление	– 128.

Рентгенограммы были получены от различных участков стеклянного слитка, а также от порошков – стекол, растертых в агатовой ступке. Измерения $I(S)$ проведены на диаграмме через интервалы $\Delta\vartheta = 0,05^\circ$. Для ряда образцов (2, 6, 9 в таблице 8) интервал $\Delta\vartheta = 0,025^\circ$, но так как функции радиального распределения сохранили свой вид, а время расчета (особенно подготовки исходных данных) увеличилось, то был выбран интервал $\Delta\vartheta = 0,05^\circ$. Значения $f_k(S)$ табличные. Нормировка интенсивности проведена по формуле:

$$\int I(S) S^2 dS = \int f(S) S^2 dS \quad (94)$$

или

$$\sum_i I_i(S) S_i^2 = k \sum_i f_i(S) S_i^2 \quad (95)$$

Монохроматизация излучения осуществлялась селективным поглощающим фильтром. Поправка на поглощение рассчитывалась по формуле:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}.$$

Величина ρ_0 в формуле (89) не имеет принципиального значения, так как положение координационных сфер определяется по корреляционной функции:

Таблица 8

Окисные составы исследуемых стекол

N	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	ZnO	MgO	CaO	SrO	BaO	CdO	Li_2O	Na_2O	K_2O	Cs_2O
1	48,7	0,7	23,0	2,1	3,0	2,9	9,6	-		4,9	-	-	-
2	48,7	0,7	23,0	2,1	3,0	2,9	9,6	-		-	4,9	4,9	-
3	48,7	0,7	23,0	2,1	3,0	2,9	9,6	-		-	-	-	-
4	48,7	0,7	23,0	2,1	3,0	2,9	9,6	-		-	-	-	4,9
5	48,7	0,7	23,0	12,7	-	-	-	-		-	4,9	-	-
6	48,7	0,7	23,0	-	12,7	-	-	-		-	4,9	-	-
7	48,7	0,7	23,0	-	-	-	12,7	-		-	4,9	-	-
8	48,7	0,7	23,0	-	-	-	-	12,7		-	4,9	-	-
9	48,7	0,7	23,0	-	-	-	-	-	12,7	-	4,9	-	-

$$W(r) = \frac{2r}{\pi} \int_{S_1}^{S_2} \frac{I(S) - f^2(S)}{f^2(S)} \sin(2\pi S r) S dS = 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0). \quad (96)$$

Так как атомный долевой состав стекла k_i известен, то его молярная масса μ может быть определена:

$$\mu = \sum_i k_i m_i, \quad (97)$$

где m_i атомная масса i -того атома. Если ρ_0 – среднее число атомов в 1 \AA^3 , а ρ – плотность вещества, то

$$\rho_0 = \frac{\rho}{\mu}. \quad (98)$$

Из пикнометрических данных $\rho \approx 2,5 \text{ кг/дм}^3$ получим $\rho_0 \approx 0,03 \text{ ат} \cdot \text{\AA}^3$. Среднее число электронов в 1 \AA^3 ($\rho_0 r$) легко определить по формуле:

$$\rho_0^e = \rho_0 R, \quad (99)$$

где $R = \sum k_i \rho_i$, ρ_i – число электронов в i -том атоме.

По графику ФРРАП можно рассчитать координационное число Z , соответствующее сферическому слою с радиусами r_1 и r_2 :

$$Z = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho(r) dr. \quad (100)$$

В принципе пределы интегрирования в (92) должны быть равными $S_1 = 0, S_2 = \infty$, но при $S \rightarrow 0$ в щель детектора попадает первичный луч, поэтому съемка проводилась с угла $\vartheta = 2^\circ$, т. е. $S_1 \approx 0,05$. При больших углах флуктуация $I(S)$ вокруг $i(S)$ (см. (90), (92)) исчезает. Проведенные нами исследования показали, что при $\vartheta > 40^\circ$ ФРРАП $I(S) - f^2(S) = 0$, т. е. в расчет ФРРАП входят нулевые слагаемые, поэтому S_2 было выбрано соответствующим углом $\vartheta = 40^\circ$, т. е. $S_2 \approx 0,83$.

Как видно из таблицы 8, исследованные стекла делятся на две группы: I – №№ 1–4, II – №№ 5–9. Эти группы несколько отличаются друг от друга составом основы, а в пределах каждой группы образцы отличаются добавками. При приготовлении образцов обращалось особое внимание именно на эти обстоятельства, чтобы исключить влия-

ние вариаций составов основы на структурные характеристики, так как многие физические свойства стекол существенно меняются с изменением их состава.

На рис. 37 и рис. 38 приведены рентгенограммы стекол №№ 1–4 и №№ 5–9 соответственно; прежде всего, подчеркнем то, что на характерных для стекол гало большинства образцов наблюдаются отчетливо выраженные максимумы, положение и относительные интенсивности которых приведены в таблицах 9 и 10. Максимум, соответствующий $\vartheta \cong 12,3^\circ$, присутствует на всех рентгенограммах и может быть принят за 100%.

В таблицах 9 и 10 приведены результаты расчетов межплоскостных расстояний d , исходя из предположения о наличии брэгговской дифракции, то есть допускается существование кристаллических включений. Величина a рассчитана по формуле Эренфеста (см. (85)) и отражает представления о распределении атомов в пределах нескольких координационных сфер при отсутствии трансляции.

В таблице 11 приведены средние значения рентгенометрических параметров и средние отклонения от средних. В скобках указано число образцов, по которым проведено усреднение. Для более детального изучения структурных особенностей стекол нами были построены функции радиального распределения атомной плотности и корреляционные функции.

Функции радиального распределения атомной плотности и корреляционные функции (КФ) были рассчитаны по методике, описанной выше, и представлены на рис. 39–42.

На графиках ФРРАП (и, естественно, на графиках КФ, которые строились по ФРРАП) отчетливо видны три максимума, которые и анализировались нами. В таблицах 12–13 приведены характеристики кривых (рис. 41–42): r – положение максимума на КФ, h – высота максимума, Δ – полуширина максимума, S – площадь максимума. На ФРРАП и КФ рассчитаны в абсолютных единицах, так как F^2 нормированы по числу электронов в усредненной молекуле исследуемого стекла. Однако для облегчения сравнения образцов в таблицах приведены и относительные значения величины S .

В таблице 14 приведены усредненные параметры радиального распределения атомной плотности (точнее, характеристики КФ), которые приведены в таблицах 12, 13.

При исследовании стекол разного состава ставились две задачи: 1) проанализировать структурные различия для двух серий, имеющих несколько различную основу и 2) рассмотреть структурные различия стекол в пределах одной серии в зависимости от типа легирующих добавок.

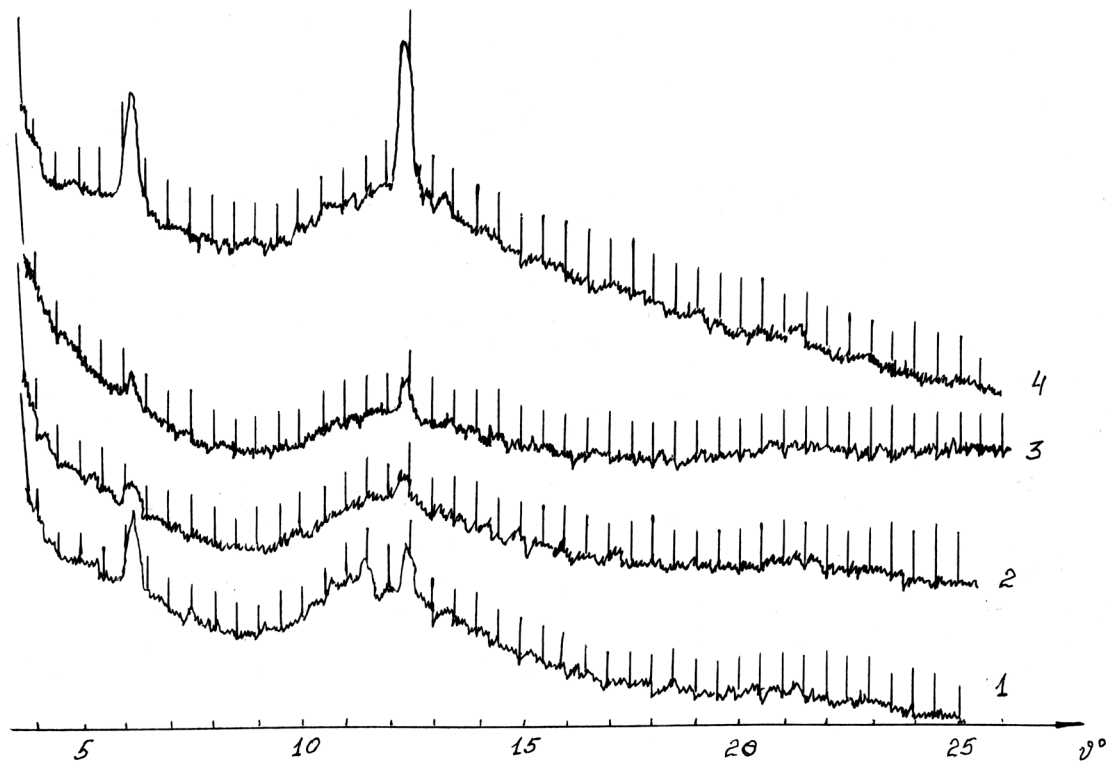


Рис. 37. Рентгенограммы образцов № 1 – 4 (серия 1)

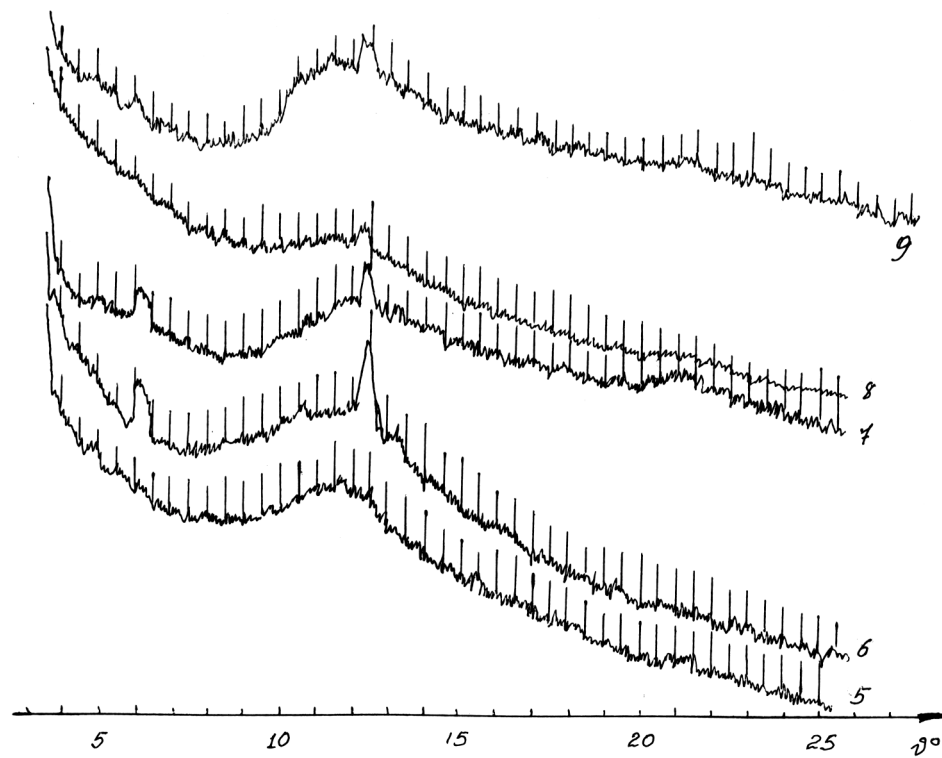


Рис. 38. Рентгенограммы образцов № 5 – 9 (серия 2)

Из приведенных кривых функций радиального распределения атомной плотности и корреляционных функций следует, что основной структурной единицей является кремнекислородный тетраэдр, расстояние $Si-O$ равно примерно $1,5 \text{ \AA}$. Координационное число первой координационной сферы в идеальном случае равно $z_1 = 4$. В исследуемых нами стеклах $z_1 = 3,5$ (таблица 14), причем у некоторых образцов $z_1 < 3$. Этот факт говорит о значительном разупорядочении и определенной «рыхлости» структуры.

Искажения тетраэдра, по-видимому, объясняют смещение второго минимума на ФРРАП в область $r = 3,5 \text{ \AA}$, а разброс значений длины ребра $O-O$ приводит к увеличению ширины этого максимума, что может ухудшить разрешение, и он не появится на ФРРАП. По-видимому, для анализируемых стекол приемлема модель беспорядочной сетки с областями более высокого упорядочения, которые приводят к появлению достаточно резких рефлексов на рентгенограммах (см. рис. 37 и 38). Корреляция структурных единиц в исследуемых стеклах объясняет наличие максимумов для $r = 3,5 \text{ \AA}$ на ФРРАП и рентгенограммах. Заметим, $d \approx 7,2 \text{ \AA}$ является своеобразным «сверхпериодом» для $r = 3,5 \text{ \AA}$, а наличие других максимумов отражает трехмерную упорядоченность структурных единиц, в качестве которых могут выступать остальные комплексы SiO_2 -тетраэдр – другие группировки, его окружающие. Нельзя исключать вхождение в SiO_2 -тетраэдр атомов других элементов и существование неоднородностей состава (и, следовательно, структуры) в объеме исследуемого объекта. Отметим, что на рентгенограммах изучаемых стекол в порошковом виде модуляция фона полностью совпадает с той, что наблюдается для слитков, но селективные рефлексы отсутствуют. Следовательно, при измельчении – истирании в агатовой ступке – происходит аморфизация структуры, то есть области с локальным упорядочением приобретают структуры, описываемые моделью беспорядочной однородной сетки.

Мы не ставили задачу подробного обсуждения структурных особенностей стекол разного состава. Целью являлось описание некоторых возможностей рентгендифрактометрического анализа структур с ближним порядком. Но даже из краткого описания рентгенограмм, ФРРАП и корреляционных функций стекол, взятых в качестве примера, следует сделать, на наш взгляд, определенные выводы.

1. Для исследованных стекол наиболее приемлема модель одномерно-разупорядоченной структуры с включением областей локального упорядочения.

Таблица 9

Результаты обработки рентгенограмм образцов №№ 1–4

Параметр	№ образца	Р е ф л е к с ы			
		1	2	3	4
ϑ°	1	6,167	11,417	12,400	-
	2	6,192	-	12,317	13,142
	3	6,163	-	12,392	13,333
	4	6,158	-	12,417	13,308
$I, мм$	1	23	11	17	-
	2	10	-	11	6
	3	10	-	12	5
	4	32	-	42	6
$\delta, мм$	1	4	3	3,5	-
	2	4	-	4	2
	3	4	-	4	3
	4	4	-	4	3
$I_{отн}$	1	161	55	100	-
	2	91	-	100	27
	3	83	-	100	31
	4	76	-	100	11
$d, \overset{\circ}{\text{Å}}$	1	7,172	3,892	3,588	-
	2	7,143	-	3,612	3,388
	3	7,177	-	3,590	3,343
	4	7,182	-	3,583	3,347
$r, \overset{\circ}{\text{Å}}$	1	8,822	4,787	4,413	-
	2	8,876	-	4,443	4,167
	3	8,828	-	4,416	4,109
	4	8,834	-	4,407	4,117

Таблица 10

Результаты обработки рентгенограмм образцов №№ 5–9

Параметр	№ образца	Рефлексы			
		1	2	3	4
ϑ^0	5	—	—	12,417	—
	6	6,150	10,758	12,117	13,233
	7	6,208	—	12,375	—
	8	—	—	12,358	—
	9	6,025	—	12,333	—
I , мм	5	—	—	9	—
	6	19	8	37	12
	7	14	—	12	—
	8	—	—	10	—
	9	7	—	13	—
δ , мм	5	—	—	2	—
	6	4	3	5	3
	7	4	—	3	—
	8	—	—	3	—
	9	2	—	3	—
$I_{\text{отн}}$	5	—	—	100	—
	6	41	13	100	19
	7	155	—	100	—
	8	—	—	100	—
	9	36	—	100	—
d , Å ⁰	5	—	—	3,583	—
	6	7,192	4,128	3,583	3,366
	7	7,125	—	3,395	—
	8	—	—	3,600	—
	9	7,341	—	3,607	—
r , Å ⁰	5	—	—	4,407	—
	6	8,846	5,077	4,407	4,140
	7	8,764	—	4,422	—
	8	—	—	4,428	—
	9	9,029	—	4,437	—

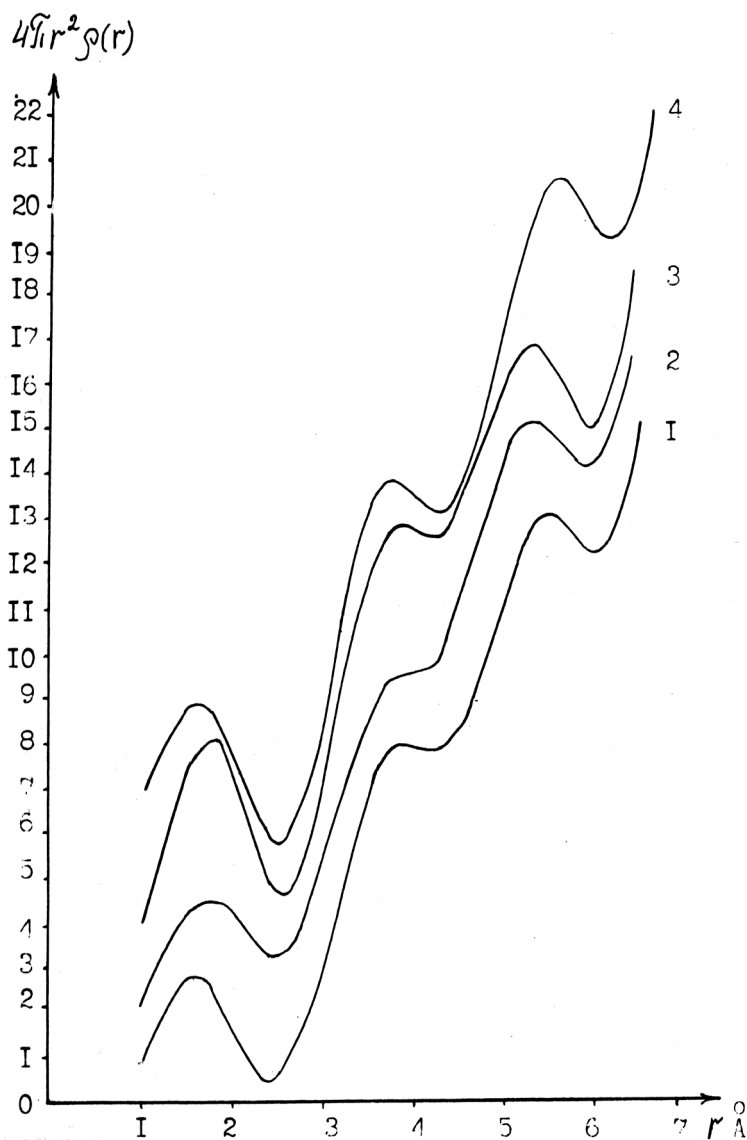


Рис. 39. Функции радиального распределения атомной плотности образцов № 1-4 (серия 1)

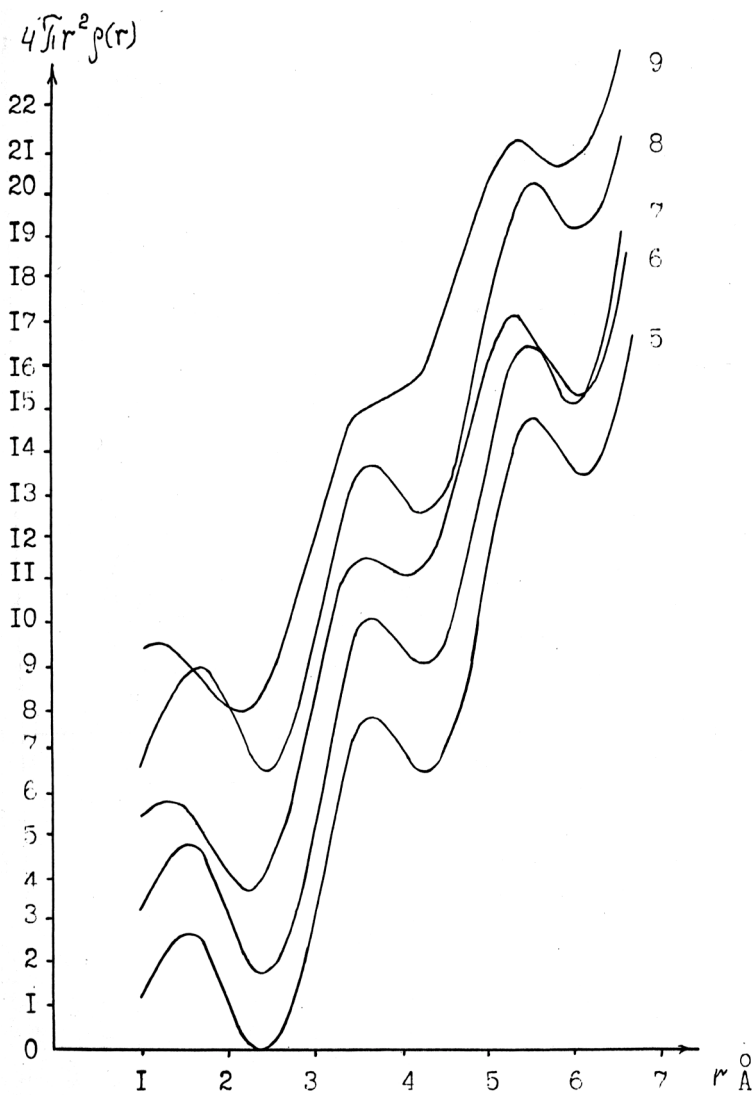


Рис. 40. Функции радиального распределения атомной плотности образцов № 5-9 (серия 2)

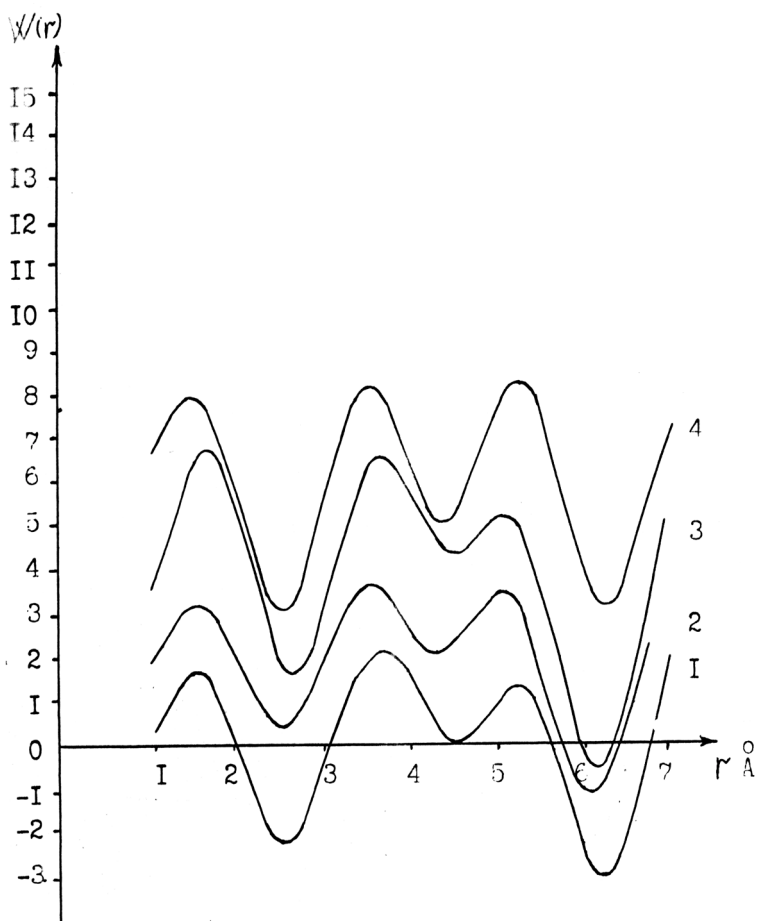


Рис. 41. Корреляционные функции для стекол № 1–4 (серия 1)

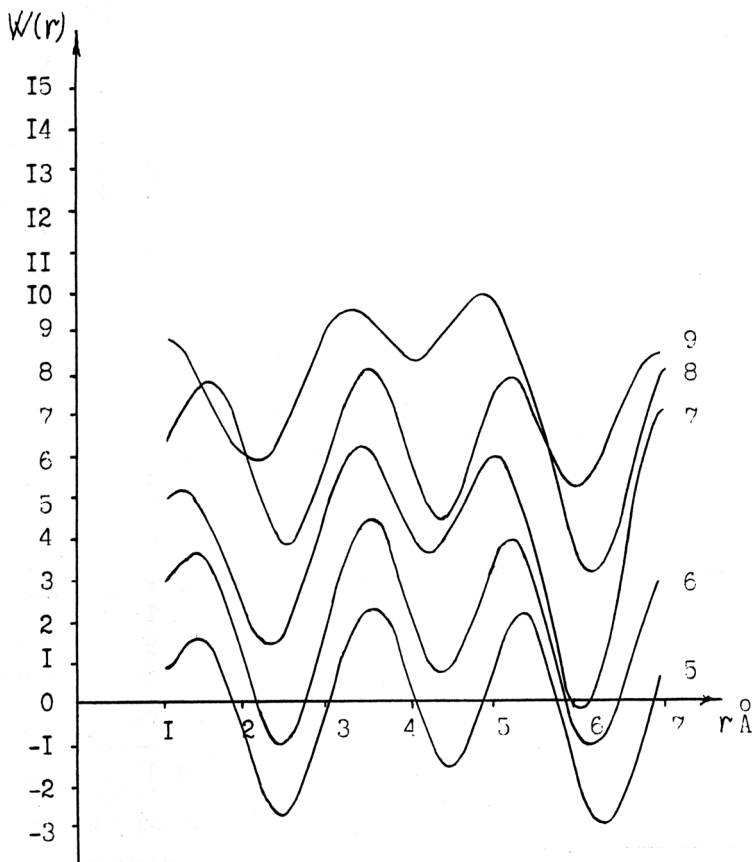


Рис. 42. Корреляционные функции для стекол № 5–9 (серия 2)

Таблица 11

Средние значения и средние отклонения от средних по результатам обработки рентгенограмм стекол двух серий

Параметр	№ серии	Р е ф л е к с ы			
		1	2	3	4
ϑ°	1	6,170- -0,011	11,417	12,382- -6,032	13,261- -0,079
	2	6,128- -0,068	10,758	12,380- -0,031	13,23
$I_{отн}$	1	102-29	55	100	23-8
	2	77-52	13	100	19
$d, \text{\AA}$	1	7,169- -0,013	3,892	3,594- -0,009	3,359- -0,020
	2	7,219- -0,081	4,129	3,596- -0,018	3,366
$r, \text{\AA}$	1	8,818- -0,016	4,787	4,419- -0,011	4,132- -0,025
	2	8,879- -0,100	5,077	4,420- -0,011	4,140

Таблица 12

Характеристики радиального распределения стекол №№ 1–4

Параметр	№ образца	М а к с и м у м ы		
		1	2	3
$r, \text{\AA}$	1	1,55	3,70	5,20
	2	1,55	3,55	5,10
	3	1,60	3,65	5,10
	4	1,50	3,50	5,20
$h, \text{\AA}.$	1	3,3	3,1	2,6
	2	2,8	2,4	2,8
	3	3,9	3,6	2,8
	4	3,7	4,1	4,0
$\Delta, \text{\AA}$	1	1,00	1,05	0,95
	2	1,05	0,95	1,05
	3	1,00	1,00	1,10
	4	1,05	1,00	0,95
$S(am.)$	1	3,3	3,3	2,5
	2	2,9	2,3	2,9
	3	3,9	3,6	3,2
	4	3,9	4,1	3,8

Характеристики радиального распределения стекол №№ 5–9

Параметр	№ образца	М а к с и м у м ы		
		1	2	3
r, \dot{A}	5	1,40	3,50	5,30
	6	1,40	3,50	5,30
	7	1,20	3,40	5,00
	8	1,50	3,45	5,20
	9	0,90	3,30	4,90
$h, a.e.$	5	3,1	4,4	4,2
	6	3,3	4,4	3,9
	7	2,4	3,5	3,9
	8	3,3	4,0	3,9
	9	1,8	2,3	2,8
Δ, \dot{A}	5	1,05	1,05	0,90
	6	1,00	0,95	0,95
	7	1,45	0,90	1,00
	8	1,05	0,95	1,05
	9	1,40	1,05	1,10
$S(am.)$	5	3,3	4,6	3,8
	6	3,3	4,2	3,7
	7	3,5	3,2	3,9
	8	3,6	3,8	3,9
	9	2,5	2,4	3,1

Средние значения структурных параметров

Параметр	№ серии	М а к с и м у м ы		
		1	2	3
$r, \text{Å}$	I	1,55-0,03	3,60-0,08	5,15-0,05
	II	1,28-0,16	3,43-0,06	5,14-0,15
$h, \text{a.e.}$	I	3,4-0,4	3,3-0,5	3,1-0,5
	II	2,8-0,5	3,7-0,7	3,7-0,5
$\Delta, \text{Å}$	I	1,00-0,03	1,00-0,02	1,00-0,06
	II	1,20-0,18	1,00-0,06	1,00-0,07
$S(am.)$	I	3,5-0,4	3,3-0,5	3,1-0,4
	II	3,2-0,3	3,6-0,7	3,7-0,2

2. Для стекол первой и второй рассматриваемых серий с матрицами несколько отличного состава не наблюдается существенных различий в структурных характеристиках.

3. Основным элементом структуры является, по-видимому, атомный комплекс: кремнекислородный тетраэдр – другие атомные группировки.

4. Изменения сорта (главным образом размера) внедрившихся в основную матрицу атомов вызывает изменения положения селективных рефлексов, положения и высоты максимумов на кривых функций радиального распределения атомной плотности.

Методики, аналогичные рассмотренной, широко и успешно используются для исследования не только стекол, но и различных полимеров, смол, жидкостей и других некристаллических веществ.

15. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ

15.1. Анализ положений примесных атомов хрома в кристалле $KZnF_3$

Структурный анализ кристаллов включает три этапа. На первом этапе основное внимание направлено на анализ геометрических характеристик кристалла. Определяются значения межплоскостных расстояний d , кристаллографические индексы плоскостей (hkl) и периоды решетки $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$, точечная и пространственная группы. На втором этапе определяется структура кристалла, то есть строится функция $\rho(xyz)$ (или $\phi(xyz), \Delta(xyz)$). На третьем этапе изучаются индивидуальные особенности (дефекты) кристалла в зависимости от состава, условий роста, обработки и т.п. Перспективным направлением третьего этапа структурного анализа является совокупность методов, основанных на поисках наиболее информативных экспериментальных характеристик, получаемых из сравнения структуры конкретного кристалла и его идеальной модели. В качестве примера рассмотрим результаты изучения структуры кристаллов $KZnF_3$, легированных хромом, и структуры силленита $(Bi_{12}GeO_{20})$.

Для определения локализации примесных атомов хрома в кристалле $KZnF_3$ необходимо рассмотреть три гипотезы: атомы хрома замещают Zn , атомы хрома замещают K , атомы хрома входят в междоузлие, создавая дефекты в структуре.

Кристаллы $KZnF_3$ имеют структуру типа перовскита $(CaTiO_3)$, пространственная группа которого $Pm3m$ с параметром ячейки $a \approx 3,8 \text{ \AA}$. Различная установка ячейки перовскита приведена на рис. 43, где хорошо видна координация как атомов Ca , так и Ti .

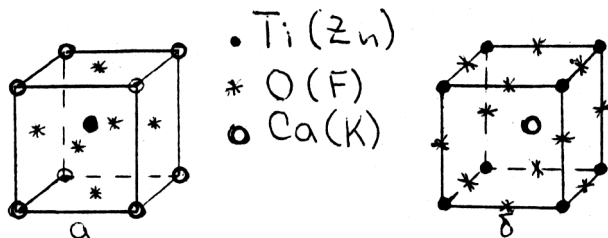


Рис. 43. Ячейка перовскита $CaTiO_3$: а – атом Ca в начале координат; б – атом Ti в начале координат

Как видно из рис. 43, координация атомов $Ca(K)$ и $Ti(Zn)$ в структуре перовскита различна. Атом $Ca(K)$ окружен кубоктаэдром из анионов с координационным числом (КЧ) равным 12, так как этот атом входит в плотнейшую упаковку. Атом $Ti(Zn)$ расположен в анионном октаэдре (КЧ равно 6). Однако точечная группа ближайшей координации обоих атомов одинакова ($m3m$) и соответствует симметрии структуры перовскита в целом.

Поскольку расстояние $B-O$ в структуре типа перовскита (ABO_3) равно $a/2$, а расстояние $A-O$ равно половине диагонали грани элементарной ячейки, т.е. $\sqrt{2}(a/2)$, то в этом случае, строго говоря, для атомных радиусов должно выполняться соотношение:

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O)t, \quad (101)$$

где t – фактор стабильности. В идеальном случае $t=1$. Это условие, в общем случае, выполняется лишь приближенно. Если использовать, например, ионные радиусы Гольдшмидта, то фактор стабильности t в действительности изменится в пределах $0,8 \cdot 1,0$. При больших значениях фактора стабильности наблюдается отклонение структуры перовскита от строгой кубической симметрии, а при $t < 0,8$ структура перовскита переходит в структуру другого типа (например, TiO_3). Но и при значениях фактора стабильности порядка $0,9 \cdot 1,0$ возможно появление искажений структуры перовскита.

Необходимо учитывать возможность так называемых морфических эффектов, связанных с понижением симметрии при проявлении определенных свойств кристалла. Например, в $BaTiO_3$ при сегнетоэлектрическом переходе, когда вектор спонтанной поляризации (P) направлен вдоль $[001]$, точечная группа из $m3m$ перейдет в $4mm$, если P параллелен $[110]$, то в $mm2$, а если P параллелен $[111]$, то точечная группа примет вид $3m$.

Структурная амплитуда для кристалла $KZnF_3$ с идеальной перовскито-подобной структурой примет вид (см. (101) и рис. 43):

$$F(hkl) = f_K + f_{Zn} \exp \pi i(h+k+l) + f_F [\exp \pi i(h+k) + \exp \pi i(h+l) + \exp \pi i(h+l) + \exp \pi i(k+l)]. \quad (102)$$

Все рефлексы разделим по типу четности индексов hkl на четыре группы (чертой снизу показан четный индекс): 1) hkl ; 2) $\underline{h}kl$; 3) $h\underline{k}l$; 4) $\underline{h}\underline{k}l$. Так как hkl входят в $F(hkl)$ симметрично, то $\underline{h}kl = h\underline{k}l = \underline{h}\underline{k}l$ и т.д.

Для указанных четырех групп структурная амплитуда (см. (102)) определяется условиями:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= f_K - f_{Zn} + 3f_F, \\ F(hkl) &= f_K + f_{Zn} - f_F, \quad . \\ F(\underline{h}kl) &= f_K - f_{Zn} - f_F, \\ F(\underline{h}\underline{k}l) &= f_K + f_{Zn} + 3f_F. \end{aligned} \quad (103)$$

Если атом хрома входит в позицию вместо калия в виде трехвалентного иона, то в этом случае формула кристалла запишется:

$(K_{1-3x}, Cr_x)ZnF_3$, так как только в этом случае будет выполняться принцип электростатической нейтральности.

Если C – весовая концентрация хрома, то

$$C = \frac{m_{Cr}x}{m_K(1-3x) + m_{Cr}x + m_{Zn} + 3m_F}, \quad (104)$$

где m_j – атомная масса j -атома. Отсюда

$$x = \frac{m_K + m_{Zn} + 3m_F}{\frac{1}{C}m_{Cr} + 3m_K - m_{Cr}}. \quad (105)$$

Следовательно, рассеивающая способность позиции калия изменится от f_K до $f_K(1-3x) + f_{Cr}x$, или

$$f_K(1-3x) + f_{Cr}x = f_K + \delta. \quad (106)$$

Изменение атомной амплитуды позиции калия, следовательно, равно

$$\delta = x(f_{Cr} - 3f_K). \quad (107)$$

Если трехвалентный хром входит в позицию вместо цинка, то формула кристалла имеет вид $K(Zn_{1-1,5x'}, Cr_{x'})F_3$, то есть

$$C = \frac{m_{Cr}x'}{m_K + m_{Zn}(1-1,5x') + m_{Cr}x' + 3m_F}. \quad (108)$$

Значит,

$$x' = \frac{m_K + m_{Zn} + 3m_F}{\frac{1}{C} m_{Cr} + 1,5m_K - m_{Cr}} . \quad (109)$$

Так как $f_{Zn} \rightarrow [f_{Zn}(1-1,5x') + x'f_{Cr}]$, то

$$f_{Zn} + \Delta = f_{Zn}(1-1,5x') + x'f_{Cr} . \quad (110)$$

Следовательно,

$$\Delta = x'[f_{Cr} - 1,5f_{Zn}] . \quad (111)$$

В формулу интенсивности рентгеновского рефлекса входит структурный фактор F^2 , который равен $F^2 = F \cdot F^*$. Найдем изменение структурного фактора кристалла с примесным хромом по сравнению с идеальным кристаллом.

$$(\delta, \Delta) \left| F^2 \right| = F_p^2 - F_u^2 , \quad (112)$$

где символы δ, Δ – соответствуют вхождению хрома вместо калия и вместо цинка. Индексы p, u относятся соответственно к реальному (с примесным хромом) и идеальному кристаллам.

Найдем δF^2 и ΔF^2 для четырех групп четных индексов.

$$\begin{aligned} \delta F^2(hkl) &= 2\delta(f_K - f_{Zn} + 3f_F + \delta/2), \\ \delta F^2(\bar{h}kl) &= 2\delta(f_K + f_{Zn} - f_F + \delta/2), \\ \delta F^2(h\bar{k}l) &= 2\delta(f_K - f_{Zn} - f_F + \delta/2), \\ \delta F^2(\bar{h}\bar{k}l) &= 2\delta(f_K + f_{Zn} + f_F + \delta/2). \end{aligned} \quad (113)$$

$$\begin{aligned} \Delta F^2(hkl) &= -2\Delta(f_K - f_{Zn} + 3f_F - \Delta/2), \\ \Delta F^2(\bar{h}kl) &= 2\Delta(f_K + f_{Zn} - f_F + \Delta/2), \\ \Delta F^2(h\bar{k}l) &= -2\Delta(f_K - f_{Zn} - f_F - \Delta/2), \\ \Delta F^2(\bar{h}\bar{k}l) &= 2\Delta(f_K + f_{Zn} + f_F + \Delta/2). \end{aligned} \quad (114)$$

Так как основную информацию об анализируемом типе замещения несут знаки δF^2 и ΔF^2 , то с достаточной точностью можно считать, что

$$f_j = Z_j \cdot \hat{f}, \quad (115)$$

где Z – число электронов иона j , \hat{f} – единичная амплитуда рассеяния, которая для $KZnF_3$ имеет вид:

$$\hat{f} = \frac{f_K + f_{Zn} + 3f_F}{Z_K + Z_{Zn} + 3Z_F}. \quad (116)$$

Атомная масса m и порядковый номер Z необходимых для расчета дифракционных параметров следующие:

$K(39,1;18)$, $Zn(65,4;28)$, $F(19,0;10)$, $Cr(52,0;21)$, то δ и Δ (см. (107) и (111)) имеют значения

$$\delta = -\hat{f} \frac{81,5C}{0,80 - C}, \quad (117)$$

$$\Delta = -\hat{f} \frac{73,5C}{1,13 + C}. \quad (118)$$

Были исследованы кристаллы $KZnF_3 : Cr$ при концентрациях хрома, не превышающих 10%. Следовательно, $\delta < 0$, $\Delta > 0$, хотя, как видно из условий (117) и (118), δ с ростом C растет по модулю быстрее, чем Δ .

Определим величины $\delta|F^2|$ и $\Delta|F^2|$ для указанных двух моделей вхождения хрома в $KZnF_3$. Результаты расчета приведены в таблице 15.

Из таблицы 15 видно, что изменения интенсивностей рефлексов с нечетной суммой индексов противоположны для рассматриваемых моделей размещения атомов хрома в $KZnF_3$ (хром вместо калия или вместо цинка). Именно эти рефлексы и являются наиболее чувствительными к типу вхождения хрома в $KZnF_3$.

На интенсивность рентгеновских рефлексов, кроме структурного, влияют и другие факторы: поляризации, поглощения, Лоренца, геометрический и другие. Среди них особо выделим фактор повторяемости (P), влияние которого при исследовании порошков выражено в значительной степени. Остальные факторы, зависящие от угла рассеяния, меняются слабо.

Как следует из таблицы 15, отношение интенсивностей рентгеновских рефлексов $I(h\bar{k}l)$ и $I(hkl)$ должно уменьшаться с увеличением концентрации хрома при его вхождении в позицию вместо цинка и к увеличению при вхождении $Cr \rightarrow K$.

Таблица 15

Значения $\delta|F^2(hkl)|$ и $\Delta|F^2(hkl)|$ для двух моделей
вхождения хрома

hkl	$\delta F^2(hkl) (Cr \rightarrow K)$	$\Delta F^2(hkl) (Cr \rightarrow Zn)$
hkl	$-\hat{f}^2 \frac{163C[16-60,7C]}{(0,80-C)^2}$	$\hat{f}^2 \frac{147C[22,6-56,7C]}{(1,13+C)^2}$
\underline{hkl}	$-\hat{f}^2 \frac{163C[28,8-76,7C]}{(0,80-C)^2}$	$-\hat{f}^2 \frac{147C[40,7-0,7C]}{(1,13+C)^2}$
$\underline{\underline{hkl}}$	$\hat{f}^2 \frac{163C[16+20,7C]}{(0,80-C)^2}$	$-\hat{f}^2 \frac{147C[22,6-16,7C]}{(1,13+C)^2}$
$\underline{\underline{\underline{hkl}}}$	$\hat{f}^2 \frac{163C[60,8-116,7C]}{(0,80-C)^2}$	$-\hat{f}^2 \frac{147C[85,9+39,3C]}{(1,13+C)^2}$

Если хром входит в $KZnF_3$ не в катионные позиции, а в междоузлия, то в этом случае будут существенно изменяться межатомные расстояния в основной структуре, что приведет к локальным изменениям периода решетки, создаст изменения этого периода в соседних ячейках, то есть затрагивает протяженную область (по атомным размерам) в кристалле, что может привести к изменению как интенсивности, так и положения рентгеновских рефлексов. Для изучения такого типа вхождения Cr в $KZnF_3$ необходимо проанализировать изменения положения узлов обратной решетки кристалла, когда параметр решетки (a), определенный по рефлексам с различными индексами hkl , имеет не одно, строго определенное значение, а характеризуется некоторым статистическим распределением $P(a)$. В качестве модели рассмотрим одномерный случай, соответствующий неупорядоченным смешанно-слоистым структурам, которые представляют собой разупорядоченное чередование слоев с размерами d_1, d_2, \dots, d_n .

Пусть $n = 2$. Из теории дифракции следует, что

$$I(S) = \sum F_j F^* A_{\alpha\beta} \exp 2\pi i S x_{\alpha\beta}, \quad (119)$$

где $S = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}$, $x_{\alpha\beta}$ – линейная комбинация d_1 и d_2 , $A_{\alpha\beta}$ – «встречаемость» $x_{\alpha\beta}$.

Для случайного распределения слоев d_1 и d_2 справедливо условие:

$$A_{\alpha\beta} = C_{\alpha+\beta}^{\alpha} P^{\alpha} (1-P)^{\beta}, \quad (120)$$

т.е.

$$I(S) = F^2 \sum_{\alpha=-\infty}^{\infty} \sum_{\beta=-\infty}^{\infty} C_{\alpha+\beta}^{\alpha} P^{\alpha} (1-P)^{\beta} \exp 2\pi i S (\alpha d_1 + \beta d_2).$$

Очевидно, если $\alpha > 0$, то $\beta > 0$, и, если $\alpha < 0$, то $\beta < 0$, значит,

$$I(S) = F^2 \left\{ \sum_{\alpha=-\infty}^{\infty} \sum_{\beta=-\infty}^{\infty} [C_{\alpha+\beta}^{\alpha} P^{\alpha} (1-P)^{\beta} (\exp 2\pi i S d_1)^{\alpha} (\exp 2\pi i S d_2)^{\beta} + \right. \\ \left. + C_{\alpha+\beta}^{\alpha} P^{\alpha} (1-P)^{\beta} (\exp(-2\pi i S d_1))^{\alpha} (\exp(-2\pi i S d_2))^{\beta}] - 1 \right\} \quad (121)$$

При $\alpha + \beta = n$,

$$I(S) = F^2 \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} [P \exp 2\pi i d_1 S + (1-P) \exp 2\pi i d_2 S]^n + \right. \\ \left. + \sum_{n=0}^{\infty} [P \exp(-2\pi i S d_1) + (1-P) \exp(-2\pi i S d_2)]^n - 1 \right\}. \quad (122)$$

Если модули слагаемых в уравнении (122) меньше 1, то есть

$$|[P \exp 2\pi i d_1 S + (1-P) \exp 2\pi i d_2 S]^n| < 1, \quad \text{и}$$

$$|[P \exp(-2\pi i S d_1) + (1-P) \exp(-2\pi i S d_2)]^n| < 1, \quad \text{то ряды сходятся и будет}$$

получено условие, известное как формула Хендрикса-Теллера:

$$I(S) = \frac{F^2 2P(1-P \sin^2 \pi S(d_1 - d_2))}{1 - P \cos 2\pi S d_1 - (1-P) \cos 2\pi S d_2 - 2P(1-P) \sin^2 \pi S(d_1 - d_2)}. \quad (123)$$

Определив интенсивности $I(S)$ рентгеновских рефлексов в абсолютных (электронных) единицах и значения S , можно найти концентрацию слоев в смешанно-слоистой структуре.

Для более детального анализа картины дифракции найдем экстремум функции $I(S)$, когда $\frac{dI}{dS} = 0$, то есть

$$\begin{aligned} \sum n [P \exp 2\pi i d_1 S + (1-P) \exp 2\pi i d_2 S]^{n-1} [2\pi i d_1 P \exp S d_1 + 2\pi i d_2 (1-P) \exp 2\pi i S d_2] + \\ + \sum n [P \exp(-2\pi i S d_1) + (1-P) \exp(-2\pi i S d_2)]^{n-1} [-2\pi i d_1 P \exp(2\pi i S d_1) - \\ - 2\pi i d_2 (1-P) \exp(-2\pi i S d_2)] = 0, \end{aligned}$$

отсюда,

$$|d_1 P \exp 2\pi i S d_1 + d_2 (1-P) \exp 2\pi i S d_2| = 0. \quad (124)$$

Следовательно,

$$\sin 2\pi S d_1 = -\frac{(1-P)d_2}{P d_1} \sin 2\pi S d_2. \quad (125)$$

При $(1-P) \ll P$ в графическом решении уравнения (125) точки пересечения функций $y_1 = \sin 2\pi S d_1, y_2 = \frac{1-P}{P} \frac{d_2}{d_1} \sin 2\pi S d_2$ лежит

около d_1 , т.е. становится понятным, почему для смешанно-слоистых структур экспериментальные значения обратных базальных межплоскостных расстояний не образуют целочисленную серию, т.е.

$$(d_{001})^{-1} : (d_{002})^{-1} : \dots : (d_{00l})^{-1} \neq 1 : 2 : \dots : l. \quad (126)$$

Влияние трехмерного разупорядочения на положение узлов обратной решетки рассмотрим по аналогичной методике.

Для кристаллов $KZnF_3$ структурная амплитуда рассчитывается по формуле (102). Интенсивность рассеянного рентгеновского излучения с точностью до множителей определяется формулой

$$I(H) = \sum_j \sum_k A_{jk} F_j F_k^* \exp 2\pi i H r_{jk}, \quad (127)$$

где F_j – структурная амплитуда j -той ячейки, H – вектор обратной решетки, r_{jk} – вектор, соединяющий j -тую и k -тую ячейки, A_{jk} – «встречаемость» вектора r_{jk} .

Если в структуре имеются ячейки двух типов, распределенные статистически, то

$$A_{jk} = C_{j+k}^j P_1^j P_2^k . \quad (128)$$

Здесь P_1 – концентрация ячеек типа 1 ($P_1 + P_2 = 1$).

Для ячеек трех типов

$$A_{jkn} = C_{j+k+n}^{j+k} C_{j+k}^j P_1^j P_2^k P_3^n$$

Ограничимся случаем $n = 2$, тогда

$$I(H) = \sum_j \sum_k C_{j+k}^j P_1^j P_2^k \exp 2\pi i(jr_1 + kr_2), \quad (129)$$

где r_{jk} – линейная комбинация r_1 и r_2 , r_3 – размер ячейки в направлении, определяемом вектором H .

Пусть $j + k = g$, тогда формула (127) примет вид:

$$I(H) = \sum_g (P \exp 2\pi i r_1 H + P_2 \exp 2\pi i r_2 H)^g . \quad (130)$$

В узлах обратной решетки

$$\frac{dI}{dH} = 0 . \quad (131)$$

Одно из решений уравнения (130) находится из условия:

$$P_1 r_1 \sin 2\pi r_1 H + P_2 r_2 \sin 2\pi r_2 H = 0 . \quad (132)$$

Если $P_2 = 0$, то H имеет строго периодические значения. Если $P_1 \gg P_2$, то узлы в обратном пространстве реального кристалла варьируют возле идеальных положений. Экспериментально это проявляется в следующем: параметры ячейки $a(hkl)$, определенные по рефлексам с различными кристаллографическими индексами по квадратичной формуле кубического кристалла:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} , \quad (133)$$

могут отличаться друг от друга на величины, существенно превышающие ошибки эксперимента, а дисперсия распределения $a(hkl)$ является своеобразной мерой структурных несовершенств. Полушири-

на рефлексов также может быть различной для различных $\{hkl\}$. Следовательно, статистический анализ совокупности $a(hkl)$ позволяет сделать вывод о степени структурной однородности исследуемого кристалла.

Если при анализе дефектов замещения основное внимание уделяется интенсивности рефлексов, то для ответа на вопрос, возможно ли вхождение атомов хрома в междоузлия, необходимо с наибольшей точностью находить межплоскостные расстояния $d(hkl)$.

Исследования кристаллов $KZnF_3 : Cr^{3+}$ выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0. Съемки дифрактограмм проведены в режиме:

- излучение $Cu K_\alpha$ фильтрованное;
- щели коллиматора: горизонтальная – 0,5 мм, вертикальная – 4 мм;
- скорость движения счетчика $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$;
- ток и напряжение на трубке – 10 мА, 26 кВ;
- скорость протяжки диаграммной ленты 720 мм/ч ;
- предел измерения $2 \cdot 10^3 \text{ имп/с}$;
- усиление 128;
- постоянная времени 2 с.

Образцы измельчались в агатовой ступке и запрессовывались в стандартную кювету. Съемка проведена с вращением образца вокруг горизонтальной оси, совпадающей с нормалью к поверхности образца и с биссектрисой угла $(\pi - k_0 k)$, где k_0, k – единичные векторы падающего и дифрагированного лучей соответственно.

Предварительно изучалось изменение интенсивности рассеянного излучения при различной ориентации образца. Текстуры не обнаружено.

Результаты анализа рентгенограмм кристаллов $KZnF_3 : Cr^{3+}$ с различной концентрацией хрома приведены в таблице 16, в которой представлены следующие параметры:

1. $I_{210}/I_{111} = K$ – среднее отношение интенсивностей рентгеновских рефлексов 210 и 111 при десятикратной съемке.

2. $\langle I/I \rangle$ – среднеквадратичное отклонение отношения по десяти измерениям.

3. d_{111} – межплоскостное расстояние (111).

4. $\frac{\Delta d}{d}(111)$ – относительная ошибка d_{111} .

5. a_{111} – параметр ячейки, определенный по d_{111} ; $a_{111} = \sqrt{3}d_{111}$.
6. d_{210} – межплоскостное расстояние (210).
7. $\frac{\Delta d}{d}(210)$ – относительная ошибка d_{210} .
8. a_{210} – параметр ячейки, определенный по d_{210} ; $a_{210} = \sqrt{5}d_{210}$.
9. a_{210}/a_{111} – отношение параметров ячейки, определенных по рефлексам 210 и 111.
10. $\langle a \rangle$ – среднее значение параметра ячейки, определенное по всем рефлексам (начиная с рефлекса 220).
11. σ – дисперсия $a(hkl)$.

12. ρ – пикнометрическая плотность.

Для примера в таблице 17 приведен расчет рентгенограммы кристалла $KZnF_3$ с содержанием хрома 0,1 %. Значения изучаемых величин даны с округлением, существенно превышающим ошибки эксперимента.

Из таблицы 16 видно, что период решетки кристалла $KZnF_3 : Cr^{3+}$ не зависит от концентрации хрома и практически изменяется в пределах погрешностей эксперимента ($a = 4,050 \pm 0,002 \text{ \AA}$). Закон Вегарда не выполняется. Этот факт можно объяснить следующим.

Если атомы хрома входят в позиции вместо цинка, то условие плотнейшей упаковки K и F не нарушается. В этом случае с увеличением концентрации хрома отношение I_{210}/I_{111} должно уменьшаться, что и наблюдается экспериментально для $0 < C < 0,05$.

Как следует из формул (107), (111), (112), структурные факторы рентгеновских рефлексов с нечетной суммой индексов для кристаллов с атомами хрома в позиции вместо цинка имеют вид:

$$F^2(\underline{hkl}) = (f_K - f_{Zn} - f_F - \Delta)^2 = (R - \Delta), \quad (134)$$

$$F^2(hkl) = (f_K - f_{Zn} + 3f_F - \Delta)^2 = (S - \Delta). \quad (135)$$

В таблице 18 представлены все необходимые величины для расчета теоретической зависимости $K = K(C)$. Значения f приведены для ионов K^+ , Zn^{2+} , Cr^{3+} , F^- . Так как с достаточной точностью

$$K = \frac{(PLG)_{210} F_{210}^2 P_{210}}{(PLG)_{111} F_{111}^2 P_{111}}, \quad (136)$$

то

$$K = \frac{24 \cdot 8,7(-14 + 16x')^2}{8 \cdot 16,2(9,8 + 17,3x')^2} \quad (137)$$

и, учитывая связь между x' и C (см. уравнение (117)), получим

$$K = 3,24 \frac{(1 - 2,7C)^2}{(1 + 6,3C)^2}. \quad (138)$$

Проведенные рентгендифрактометрические исследования показали, что из трех моделей вхождения примесных атомов хрома в кристалл $KZnF_3$ (1) – в позиции цинка, (2) – в позиции калия, (3) – в междоузлия эксперименту соответствует одна модель, а именно – вхождение атома хрома в позицию вместо атома цинка. При этом образуется структура со статистическим распределением атомов цинка, хрома и пустот в этой позиции при соблюдении принципа электростатической нейтральности кристалла. При концентрациях примесного хрома больше 0,05%, вероятно, происходит изменение валентности с +3 на +2, причем с увеличением концентрации количество двухвалентных атомов хрома возрастает. Приведенные выводы соответствуют результатам измерения отношений интенсивностей рентгеновских рефлексов 210 и 111, значению усредненных параметров ячейки и дисперсии распределения $a(hkl)$, а также экспериментальным величинам пикнометрической плотности исследованных кристаллов, концентрация хрома в которых изменялась от 0% до 10%.

Таблица 16

Результаты рентгенографических и пикнометрических исследований

№ п.п	Параметр	Концентрация хрома в %				
		0,0	0,1	0,3	0,5	1,0
1	$I_{210}/I_{111} = K$	3,16	2,95	2,99	2,98	2,83
2	$< I/I >, \%$	8	6	14	12	10
3	$d_{111}, \text{Å}$	2,338(5)	2,338(4)	2,339(0)	2,240(6)	2,338(5)
4	$(\Delta d/d)_{111}, \%$	0,005	0,04	0,01	0,02	0,02
5	$a_{111}, \text{Å}$	4,050(4)	4,049(7)	4,051(3)	4,054(0)	4,050(5)
6	$d_{210}, \text{Å}$	1,811(4)	1,811(5)	1,812(2)	1,812(3)	1,812(1)
7	$(\Delta d/d)_{210}, \%$	0,010	0,010	0,006	0,004	0,010
8	$a_{210}, \text{Å}$	4,050(4)	4,050(6)	4,052(2)	4,052(4)	4,052(0)
9	a_{210}/a_{111}	1,000(0)	1,000(1)	1,000(2)	0,999(6)	1,000(4)
10	$< a >, \text{Å}$	4,049	4,051	4,051	4,051	4,050
11	$\sigma \cdot 10^4$	4	20	28	24	25
12	$\rho, \text{г/см}^3$	4,02(6)	3,97(9)	3,96(8)	3,91(2)	3,96(7)

№ п.п	Параметр	Концентрация хрома в %					
		2,0	3,0	5,0	6,0	8,0	10,0
1	$I_{210}/I_{111} = K$	2,50	2,34	2,28	2,31	3,03	3,35
2	$\langle I/I \rangle, \%$	10	14	8	10	12	8
3	$d_{111}, \text{Å}$	2,338(1)	2,339(0)	2,338(4)	2,337(9)	2,338(6)	2,339(2)
4	$(\Delta d/d)_{111}, \%$	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
5	$a_{111}, \text{Å}$	4,049(7)	4,051(3)	4,050(2)	4,049(4)	4,050(6)	4,051(6)
6	$d_{210}, \text{Å}$	1,808(6)	1,812(3)	1,811(3)	1,810(3)	1,809(4)	1,810(0)
7	$(\Delta d/d)_{210}, \%$	0,020	0,020	0,016	0,025	0,010	0,020
8	$a_{210}, \text{Å}$	4,044(2)	4,052(4)	4,050(2)	4,048(0)	4,046(0)	4,047(3)
9	a_{210}/a_{111}	0,998(6)	1,000(2)	1,000(0)	0,999(6)	0,998(8)	0,998(9)
10	$\langle a \rangle, \text{Å}$	4,048	4,050	4,050	4,048	4,050	4,049
11	$\sigma \cdot 10^4$	21	24	12	96	165	108
12	$\rho, \text{г/см}^3$	3,87(8)	3,83(0)	3,77(7)	3,85(9)	4,06(4)	4,08(9)

Таблица 17

Таблица расчета рентгенограммы $KZnF_3 : Cr^{3+}$.

Концентрация хрома 0,1%. $\langle a \rangle = 4,051 \text{ \AA}$, $\Delta a = 0,001 \text{ \AA}$ (интенсивность (I) в условных единицах).

№	θ	$d, \text{\AA}$	I	hkl	$a, \text{\AA}$
1	10,980	4,04	80	100	4,04
2	15,625	2,859	206	110	4,048
3	19,250	2,338	9	111	4,049
4	22,375	2,023	154	200	4,046
5	25,167	1,811	27	210	4,050
6	27,758	1,653	51	211	4,049
7	32,525	1,432	50	220	4,050
8	34,775	1,350	9	300	4,050
9	36,950	1,281	20	310	4,050
10	41,167	1,170	9	222	4,053
11	43,267	1,123	2	320	4,049
12	45,333	1,083	17	321	4,052
13	49,467	1,013	6	400	4,052
14	51,583	0,983	3	410	4,053
15	53,750	0,9548	11	411	4,051
16	58,183	0,9062	10	420	4,053
17	60,583	0,8840	1	421	4,051
18	63,083	0,8636	3	332	4,050
19	68,583	0,8271	7	422	4,052
20	71,833	0,8104	2	500	4,052
21	75,667	0,7947	10	510	4,052

Характеристики рефлексов 210 и 111 $KZnF_3 : Cr^{3+}$,
необходимые для расчета $K = K(C)$

hkl	$\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$	f_K	f_{Zn}	f_F	f_{Cr}	R	S	
210	0,275	11,6	20,4	5,	14,6	- 0		
111	0,216	13,3	22,4	6,	16,3		9,8	
hkl	Δ	$(R - \Delta)$			$(S - \Delta)$		P	PLG
210	-16,0x	-14,0+16,0x					24	8,7
111	-17,3x				9,8+17,3x		8	16,2

15.2. Определение положения примесных атомов в силлените

В предыдущем параграфе была рассмотрена методика поиска наиболее информативных рефлексов для определения характера вхождения примесного хрома в перовскито-подобную структуру $KZnF_3$. Для иллюстрации возможностей порошковой рентгеновской дифрактометрии приведем еще один пример, связанный с изучением структурных особенностей силленита.

Силлениды $Bi_{12}GeO_{20}$ впервые были получены в лабораторных условиях более 60 лет тому назад Л.Г.Силленом, а позднее были обнаружены их природные кристаллы. Силленит обладает целым рядом уникальных свойств, из которых укажем следующие.

Кристаллы силленита могут включать значительное количество примесных атомов (до 8 ат. %), но параметр ячейки при этом практически не меняется.

Рентгеновская плотность силленита меньше пикнометрической.

Монокристаллы силленита растут хуже, если в исходной шихте выдержано стехиометрическое соотношение висмута и германия.

Для того чтобы объяснить эти особенности, необходим более строгий анализ кристаллической структуры силленита, которую предложил Л.Г.Силлен, а затем ее уточнили другие исследователи. Известно, что для построения структуры $Bi_{12}GeO_{20}$ было проанализировано

4812 рефлексов, из которых 631 симметрично независимые. Именно эти данные были взяты нами для анализа.

Установлено, что пространственная группа силленита I23, параметр ячейки $a = 10,140 \text{ \AA}$. Атомы кислорода занимают позиции в трех правильных системах точек: общая (O_1) и две частные (O_2, O_3). Координаты симметрично независимых атомов приведены в таблице 19.

Таблица 19

Координаты атомов в $Bi_{12}GeO_{20}$

Атом	Координата		
	x	y	z
Bi	0,82409±11	0,68158±12	0,98433±11
Ge	0	0	0
O_1	0,8655±27	0,7477±28	0,5145±32
O_2	0,8019±18	0,8019±18	0,8019±18
O_3	0,0977±28	0,0977±28	0,0977±28

Матрица-генератор пространственной группы I23 имеет вид:

$$g = \left\| \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\| + \left\| \begin{pmatrix} 0, \frac{1}{2} \\ 0, \frac{1}{2} \\ 0, \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right\| = \|3\|2\| + \|T\|, \quad (139)$$

что позволяет получить матричное представление группы I23

$$G_{I23} \left\| 3^k |2|^m + |T| \right\|_{k=1,2,3; m=1,2} \quad (140)$$

и координаты всех атомов в ячейке: 24-Bi, 24- O_1 , 8- O_3 , 2-Ge.

Определенные выводы о структуре силленита можно сделать, сравнив ее со структурой γ -фазы окиси висмута, имеющей ту же пространственную группу, что и силленит, т.е. I23. Параметр решетки γ - Bi_2O_3 , $a = 10,268 \text{ \AA}$. При рассмотрении структуры силленита обнаруживается ее несоответствие со стехиометрией γ - Bi_2O_3 . Действительно, соотношение Bi : O в γ -фазе имеет значение 2 : 3, тогда

как в силлените отношение $Me : O$ равно $13 : 20$. Для соблюдения условия электростатической нейтральности γ -фазы состав γ - Bi_2O_3 следует записать как $Bi_{12}^{3+}(Bi_{\frac{1}{2}}^{3+}Bi_{\frac{1}{2}}^{5+})O_{20}$, т.е. отношение $Bi : O$ равно $13 : 20$.

Если считать, что при образовании силленитовой фазы может остаться незаполненной позиция в центре кислородного тетраэдра, то наряду с фазой $Bi_{12}BiO_{20}$ возможны $Bi_{12}(Bi_{\frac{1}{2}}\Delta_{\frac{1}{2}})O_{20}$, $Bi_{12}(Bi_{\frac{1}{3}}\Delta_{\frac{2}{3}})O_{20}$ и $Bi_{12}(Bi_x\Delta_{1-x})O_{20}$, где Δ – вакансии в тетраэдре. Кроме $Bi_{12}GeO_{20}$ и $Bi_{12}SiO_{20}$ известны кристаллы, образованные с участием других атомов $Bi_{12}[A_{\frac{1}{2}}B_{\frac{1}{2}}]O_{20}$, где $A = Fe, Ti, Ga, Zn$; $B = Bi, P, As$. В принципе, возможно образование кристаллов, изоструктурных силлениту, в которых замещение в тетраэдрах идет по схеме $2Ge^{4+} \Leftrightarrow A^{3+} + B^{5+}$ либо $3Ge^{4+} \Leftrightarrow A^{2+} + 2B^{5+}$. Тогда силлениты $Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_{38}ZnO_{60}$ можно записать в виде $Bi_{12}(Fe_{\frac{1}{2}}Bi_{\frac{1}{2}})O_{20}$ и $Bi_{12}(Zn_{\frac{1}{3}}Bi_{\frac{2}{3}})O_{20}$. Силленит с составом $Bi_{23}Ti_3O_{40,5}$ вызывает особый интерес, так как отношение $Bi : O = 0,57 < 0,600$. Если состав определен верно, то следует признать, что возможно не только замещение позиций в тетраэдрах, но и замещение в кислородном полиэдре, координирующем висмут. Указанный силленит можно записать в виде $(Bi_{11}Ti_1)(Ti_{\frac{1}{2}}Bi_{\frac{1}{2}}\Delta_{\frac{1}{6}})O_{20}$. Силленит $Bi_{25,5}Zn_{0,5}O_{38,75}$ не вписывается в традиционную формулу, так как отношение $(Bi + Me) : O = 0,57 < 0,671$ заметно больше, чем требуется по «классической» формуле силленита, в соответствии с которой этот кристалл можно представить в виде $Bi_{12}(Zn_{\frac{1}{4}}Bi_{\frac{3}{4}})O_{20} + 0,4Bi$.

Наличие нейтрального атома висмута, не включенного в кристаллохимическую формулу силленита, приводит к предположению о том, что в структуре этих кристаллов имеются области, в которых могут размещаться примесные атомы, не входящие в стехиометрическую формулу силленита. Центры этих областей, которые в дальнейшем будем называть пустотами, имеют координаты $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, т.е. на элементарную ячейку приходится шесть пустот. При переносе начала координат в центр пустоты координаты координирующих пустоту атомов будут иметь значения, приведенные в таблице 20. Здесь же указано расстояние от координирующего атома до центра пустоты. Ближайшая координация пустоты описывается точечной группой 222, и в ней могут размещаться атомы A и размерами r_A , такими, что $r_A + r_{Bi} \leq 2,57 \text{ \AA}$. Расстояние между соседними пустотами равно $5,07 \text{ \AA}$. Формула силленита может быть записана так: $Bi_{12}GeO_{20}\diamond$, где \diamond – символ пустоты.

Сохраняя свой структурный мотив, силлениты могут характеризоваться различными кристаллохимическими типами; $Bi_{12}(A_x Bi_{1-x})O_{20}(D_y \diamond_{3-y})$; $(Bi_{12-z} Cz)(A)O_{20}(D_y \diamond_{3-y})$, где A, B, C, D – атомы металлов примесей, x принимает одно из значений 1, 1/2, 1/3; y, z могут принимать значения, вероятно, не превышающие единицу; \diamond – символ вакансии в тетраэдре.

То, что силлениты характеризуются значительными изменениями своего состава и что в их структуре существуют своеобразные структурные участки (пустоты), куда входят атомы, не входящие в кристаллохимическую формулу, является практически общепризнанным. Однако для более строгого обоснования необходимы специальные эксперименты, основанные на анализе рентгендифрактометрических данных. При этом необходимо учитывать, что исследования должны быть выполнены методами поликристаллической рентгенографии, так как однородные кристаллы силленита переменного состава выращивать достаточно трудно.

Прежде чем переходить непосредственно к рентгендифракционным экспериментам, необходимо найти наиболее информативные параметры рентгеновской дифракции для подтверждения (или опровержения) указанной выше гипотезы о наличии в силлените структурных пустот.

Пусть имеется кристалл со структурой силленита с составом $Bi_x A_m O_n$, A – атом (атомы) металла. От указанного состава надо перейти к формуле $Bi_p Me_q O_{20}$, где $p = ak$, $q = am$, $a = 20/n$. Возможно два случая: $p + q > 13$ и $p + q < 13$. В первом – кристаллохимическую формулу надо записать в виде: $Bi_{12}(Bi_r Me_s)O_{20}(Bi_n Me_r \diamond_{3-n-r})$, где $12 + r + n = p$, $s + r = q$. При этом необходимо следить за выполнением условия электростатической нейтральности. Для примера приведем расчет кристаллохимической формулы силленита с составом $Bi_{25,6}Zn_{0,5}O_{38,75}$. Подсчитаем сумму $Bi + Zn = 26,1$; $(p + q : O = 26,1 : 38,75 > 13 : 20)$, т.е. даже при заполнении всех позиций Bi и Zn останутся избыточные атомы металла, которые разместятся в пустотах. Следовательно,

$Bi_{25,6}Zn_{0,5}O_{38,75}$ это $Bi_{12}(Bi)O_{20}(Bi_{0,21}Zn_{0,26}\diamond_{2,53})$ или $Bi_{12}(Zn_{1/4}Bi_{1/4})(Bi_{0,47}\diamond_{2,53})$ (или их смесь).

При нестехиометрическом составе силленита образуется не дефектная (с дефектами замещения или внедрения) структура, а структура, в которой нейтральные атомы внедряются в пустоты непосредственно в процессе роста кристалла. При кристаллизации в расплаве образуются как кислородные тетраэдры с германием (кремнием или другим атомом в центре), так и висмут-кислородные октаэдры. Разме-

Таблица 20

Координаты атомов (увеличены в 10^3 раз), окружающих пустоту
в силлените ($\diamond - (000)$)

№ п. п.	$O_1 = 2,87 \text{ \AA}$			$O_1 = 2,90 \text{ \AA}$			$Bi = 2,5 \text{ \AA}$		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
1	-135	248	015	015	-135	-252	182	-015	-175
2	135	248	-015	-015	135	-252	182	015	175
3	135	-248	015	-015	-135	252	-182	-015	175
4	-135	-248	-015	015	135	252	-182	-015	-175

ры висмута существенно превышают размеры октаэдрической пустоты, и поэтому октаэдры менее устойчивы, чем тетраэдры, но последние могут объединить октаэдры вокруг себя в кластер. Поскольку кислород-тетраэдр входит в окружение атомов висмута, то октаэдр искажается, а координационное число висмута становится равным семи.

Атомы висмута при росте кристаллов могут занимать положения как в структурном кислородном полиэдре (искаженном до гептаэдра октаэдре), так и в центре пустоты. Висмут-кислородные полиэдры могут, вероятно, образовывать кластеры и вокруг пустоты, в которую захватываются не только атомы легирующих элементов, но и, по-видимому, висмута, германия, кремния и других атомов, которые могли бы занять и структурную позицию. Следовательно, при стехиометрическом соотношении в $Bi_{12}GeO_{20} = 6Bi_2O_3GeO_2$ в исходной навеске в процессе роста часть атомов висмута попадает в пустоты и структурная стехиометрия нарушится, так как непосредственно структурных атомов Bi на ячейку останется меньше, чем 24, хотя в исходной навеске стехиометрия выдержана. Рассматриваемое размещение атомов примеси, с одной стороны, никак не влияет на характер положения атомов непосредственно в структуре кристалла, а с другой – обусловлено именно особенностями этой структуры. В отличие от примесных атомов или примесей в широком смысле, атомы примесных элементов в $Bi_{12}GeO_{20}$ можно назвать структурными примесями, которые встречаются и в других кристаллах.

Во втором случае, когда $p + q < 13$, т.е. когда в кристаллохимические формулы в качестве стехиометрического компонента вводятся вакансии, из самых общих соображений, возможно, допустить обра-

зование вакансий в центрах кислородных тетраэдров и в висмут-кислородных гептаэдрах, т.е. в структурных композициях атомов металла, но это уже четко выраженные структурные дефекты вычитания.

Если примесные атомы размещаются в пустотах статистически, то они, образуя самостоятельную подрешетку, вносят определенный вклад (Φ) в значения структурных амплитуд (F):

$$\Phi = f[\exp \pi i(h+k) + \exp \pi i(h+l) + \exp \pi i(k+l)] + \exp \pi i h + \exp \pi i k + \exp \pi i l] \quad (141)$$

где f – атомная амплитуда рассеяния примесного атома в позиции \diamond .

Рассмотрим значения Φ при различной четности индексов h, k, l : 1) hkl ; 2) hkl ; 3) hkl ; 4) hkl (четные индексы подчеркнем снизу).

Так как индексы входят в формулу (141) симметрично, то, например, значения hkl, hkl, hkl эквивалентны. Значения Φ для четырех указанных случаев следующие: 1) $\Phi=0$, 2) $\Phi=-2f$, 3) $\Phi=0$, 4) $\Phi=6f$.

Таким образом, подрешетка примесных атомов не приводит к появлению рефлексов, запрещенных в I-ячейке. Однако

$$\Phi(hkl) = F_{расч.} - 2f, \quad \Phi(hkl) = F_{расч.} + 6f, \quad (142)$$

Поскольку $F_{расч.}$ определяется при условии, что пустоты свободны, а $F_{эсп.}$ учитывает из заполнение, то $F_{эсп.} - F_{расч.} = \Phi$. Для рефлексов со всеми четными индексами hkl – это разность больше нуля, для рефлекса с индексами смешанной четности – меньше нуля.

Пространственная группа силленита не имеет центра симметрии, т.е. структурные амплитуды являются комплексными величинами вида $F(hkl) = F_A + iF_B$, где F_A, F_B – действительная и мнимая части соответственно.

Величина Φ (см. формулу (141)) всегда действительна, т.е.

$$F_{расч.} = F_{Арасч} + iF_{Врасч}, \quad F_{эсп.} = (F_{Арасч} + \Phi) + iF_{Врасч} \quad (143)$$

или

$$F_{расч.}^2 = F_{Арасч}^2 + F_{Врасч}^2, \quad F_{эсп.}^2 = (F_{Арасч} + \Phi)^2 + F_{Врасч}^2. \quad (144)$$

Среднее значение $\langle \Delta F^2 \rangle$, как это видно из условия (144), равно:

$$\langle \Delta F^2 \rangle = \langle (F_{эсп.}^2 - F_{расч.}^2) \rangle = \langle \Phi(2F_{Арасч} + \Phi) \rangle \quad (145)$$

Так как $|F_{\text{Арасч}}| > |\Phi|$, а $\langle F_A \rangle > 0$, то знак $\langle \Delta F^2 \rangle$ в формуле (145) определяется знаком Φ . Следовательно, если предложенная модель структуры силленита верна, то $\langle \Delta F^2 \rangle$ должно иметь разный знак в зависимости от четности hkl : для всех четных hkl $\langle \Delta F^2 \rangle > 0$, а для рефлексов с индексами смешанной четности $\langle \Delta F^2 \rangle < 0$. Мы предполагаем излишним приводить литературные значения $F_{\text{выч}}$ для идеальной модели и $F_{\text{эксп}}$, полученные из рентгеновских дифрактометрических экспериментов. Укажем лишь, что из 631 симметрично независимых рефлексов число рефлексов со всеми четными индексами равно 144. Определенное для них значение $\langle \Delta F^2 \rangle = 6,7$. Расчет $\langle \Delta F^2 \rangle$ для 487 рефлексов с индексами смешанной четности дал величину $\langle \Delta F^2 \rangle = -1,7$.

Таким образом, достаточно простой рентгеновский эксперимент позволяет сделать ряд выводов, позволяющих уточнить структуру кристаллов силленита.

Структура кристаллов силленита характеризуется тем, что в ней имеются структурные позиции (пустоты), в которые могут входить нейтральные примесные, не предусмотренные кристаллохимической формулой, атомы (A), радиусы которых удовлетворяют условию $r_A + r_{Bi} \leq 2,57 A$.

Предложенная модель не противоречит рентгенометрическим результатам измерения структурных факторов, взятых из литературы, и позволяет объяснить аномальные свойства кристаллов силленита.

В пустоты в процессе роста кристаллов могут входить атомы Bi или Ge , что нарушает стехиометрию, выдержанную в исходной шихте, и не способствует росту совершенного монокристалла.

При расчете рентгеновской плотности (ρ_p) атомы примеси не учитываются, тогда как при экспериментальном определении пикнометрической плотности (ρ_n) они проявляют свое влияние, поэтому $\rho_p < \rho_n$.

Примесные атомы размещаются в пустотах и слабо влияют на параметры элементарной ячейки.

Приведенные примеры показывают возможности метода рентгеновской дифрактометрии для решения задач третьего этапа структурного анализа и могут быть использованы для изучения структурных особенностей кристаллов других типов.

16. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

16.1. Рентгенометрическое определение толщины защитных металлических покрытий на поверхности другого металла

Для увеличения износостойкости металлических изделий в узлах трения или при наличии агрессивных сред их рабочую поверхность покрывают тонким слоем более прочного металла. Для этих целей используются различные методы: электрохимическое осаждение, химическое осаждение, вакуумное напыление и др. В процессе работы толщина защитного покрытия, например, вследствие трения, уменьшается и может достичь определенных критических величин, когда повышается вероятность технологического выхода оборудования из рабочего состояния. Следовательно, определение толщины поверхностного защитного слоя экспрессными неразрушающими методами является важной практической задачей.

Методику определения толщины защитного покрытия рассмотрим на примере изучения хромовых покрытий на медных электротермопластификаторах, применяемых при производстве синтетических полимерных волокон. И основа (Cu), и покрытие (Cr) являются поликристаллическими.

Интенсивность рассеянного рентгеновского излучения I на порошковом объекте, как указывалось ранее (см. (26)), определяется уравнением:

$$I(hkl) = I_0 F^2(hkl) p G N K A. \quad (146)$$

Напомним, что I_0 – интенсивность падающего луча; $F^2(hkl)$ – структурный фактор; p – фактор повторяемости; $G = G(\vartheta)$ – фактор, зависящий от угла дифракции и включающий в себя факторы геометрический, Лоренца и поляризации; N – фактор размерности, зависящий от числа рассеивающих центров; K – коэффициент перехода от электронных к экспериментальным единицам измерения интенсивности; A – фактор поглощения.

При использовании рентгеновского дифрактометра для съемки рентгенограмм металлов, покрытых пленками других металлов, с целью определения толщины этих пленок, интенсивности рентгеновских рефлексов от основы I_1 и поверхности защитного покрытия I_2 пользуются формулами:

$$I_1 = I_0 F_1^2 p_1 K_1 \frac{q_1 S}{V_1 \sigma_1} \exp(-\sigma_1 h); \quad (147)$$

$$I_2 = I_0 F_2^2 p_2 K_2 \frac{q_1 S}{V_2 \sigma_2} [1 - \exp(-\sigma_2 h)], \quad (148)$$

где q – коэффициент, определяемый условиями эксперимента; S – освещаемая рентгеновским лучом поверхность; V – объем элементарной ячейки кристалла; h – толщина поверхностной пленки; $\sigma_{1,2} = \frac{2\mu}{\sin \vartheta_{1,2}}$ (μ – линейный коэффициент ослабления); $\vartheta_{1,2}$ – брэгговский угол; 1 и 2 – индексы основы и поверхностной пленки соответственно (рис. 44)).

Если для анализа выбраны близко лежащие рефлексы защитного покрытия и основы, т.е. $\vartheta_2 \approx \vartheta_1$, то $G_1 \approx G_2, K_1 \approx K_2, q_1 \approx q_2$.

Следовательно, отношение интенсивностей рефлексов поверхностного пленочного покрытия и основы имеет вид:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{F_2^2 p_2 (\sigma V)_1}{F_1^2 p_2 (\sigma V)_2} [\exp(\sigma_2 h) - 1]. \quad (149)$$

Применим описанную теорию для анализа толщины хромового покрытия на медной основе. В этом случае можно взять рефлексы: хром – 211 [$d = 1,172 \text{ \AA}, (\sin \vartheta / \lambda = 0,427 \text{ \AA}^{-1})$]; медь 220 [$d = 1,271 \text{ \AA}, (\sin \vartheta / \lambda = 0,393 \text{ \AA}^{-1})$].

Точечные группы изучаемых веществ: хром – $\text{Im } 3m$, медь – $Fm\bar{3}m$. Отношения факторов повторяемости и объемов элементарных ячеек хрома и меди соответственно равны 2 и 1,969. Отношение структурных факторов указанных рефлексов хрома и меди равно 0,127. С учетом приведенных значений формула (149) примет вид:

$$\frac{I_{Cr(211)}}{I_{Cu(220)}} = 0,502 \frac{\sigma_{Cu}}{\sigma_{Cr}} [\exp(\sigma_{Cr} h_{Cr}) - 1]. \quad (150)$$

В таблицах (см. таблицу 21) обычно приводятся величины массовых коэффициентов поглощения, которые надо делить на плотность материала ρ , чтобы получить линейные коэффициенты поглощения. Значения $\frac{\mu}{\rho}, \mu, \rho$ исследуемых веществ для разных антикатодов приведены в таблице 21.

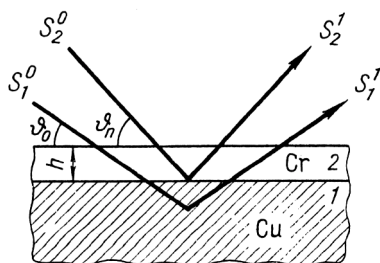


Рис. 44. Схема падения рентгеновских лучей на покрытый пленкой металл: S^0 – падающий луч; S^1 – рассеянный луч; ϑ – угол Вульфа-Брэгга

Формулы (149) и (150) применимы только для анализа нетекстурованных образцов. В анализируемом случае выполнены исследования наличия текстуры, для чего строились полюсные фигуры по стандартным методикам. Наличие выраженных текстур не обнаружено. Выполненные исследования показали, что съемка неподвижного и съемка вращающегося вокруг нормали к его поверхности образца приводят к одинаковым (в пределах погрешности эксперимента) результатам, что позволяет проводить исследования непосредственно рабочих поверхностей изделий, используя стандартную приставку к гониометру дифрактометра.

Для определения толщины хромового покрытия на медной поверхности по измеренному отношению интенсивностей рефлексов 211 хрома и 220 меди можно пользоваться уравнением (150) с учетом длины волны рентгеновского излучения (см. таблицу 21). Для определения толщины хромового покрытия предлагается номограмма, приведенная на рис. 45. Методика работы с номограммой состоит в следующем.

1. По оси ординат откладывается экспериментальное отношение $I_{Cr}(211)/I_{Cu}(220)$ и проводится горизонтальная линия до пересечения с линией графика.

2. Из этой точки проводится вертикальная линия до пересечения со шкалой, соответствующей использованному антикатоде, что и определит толщину хромового покрытия в микронах.

Например, если $I_{Cr}(211)/I_{Cu}(220)$ равно 10, то для излучения от W-антикатода $h = 157$ мкм, от Mo – $h = 16$ мкм и т. д. Выбор излучения определяется интервалами толщин пленки (см. рис. 45).

Таблица 21

Характеристики поглощения рентгеновских лучей медью и хромом
 (μ/ρ) – массовые коэффициенты поглощения, $\text{см}^2/\text{г}$; μ – линейные
 коэффициенты поглощения, см^{-1} ; σ , см^{-1})

$\lambda, \text{\AA}$		0,209	0,559	0,709	1,541	1,658	1,789	1,936
Антикатод		W	Ag	Mo	Cu	Ni	Co	Fe
μ/ρ	Cu	1,495	26,4	49,7	52,7	65,0	79,8	98,8
	Cr	0,910	15,7	30,4	259	316	392	490
μ	Cu	13,0	229,7	432,4	458,5	565,5	694,3	859,6
	Cr	6,543	112,9	218,6	1862	2272	2818	3523
σ	Cu	316,0	2089	3100	15,13	1734	1973	2257
	Cr	146,8	946,8	1445	5665	6424	7384	8531
$\sigma_{Cu} / \sigma_{Cr}$	Cu	2,152	2,206	2,145	0,267	0,270	0,267	0,265

При использовании серийного рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 при стандартных методиках съемки погрешности измерения толщин составляли $\pm 5\%$. Для однократного измерения толщины поверхностного покрытия рентгеновским методом требуется всего несколько минут. При реализации предлагаемой методики необходимо предусмотреть исключение давления массивных образцов на гониометр дифрактометра, так как это может привести к его поломке. Описанная методика особенно удобна в тех случаях, когда не требуется точного знания толщины поверхностного покрытия, а необходимо контролировать его однородность. Мерой степени однородности толщины служит вариация измеряемого отношения интенсивностей рефлексов.

Очевидно, что рассмотренная методика может быть использована для анализа и других металлических пар: покрытие–основа. Для каждой пары необходимо выбрать близко расположенные рефлексы, найти все требуемые величины и их отношения, т.е. по формулам (149) и (150) расчет ведется для каждого конкретного случая.

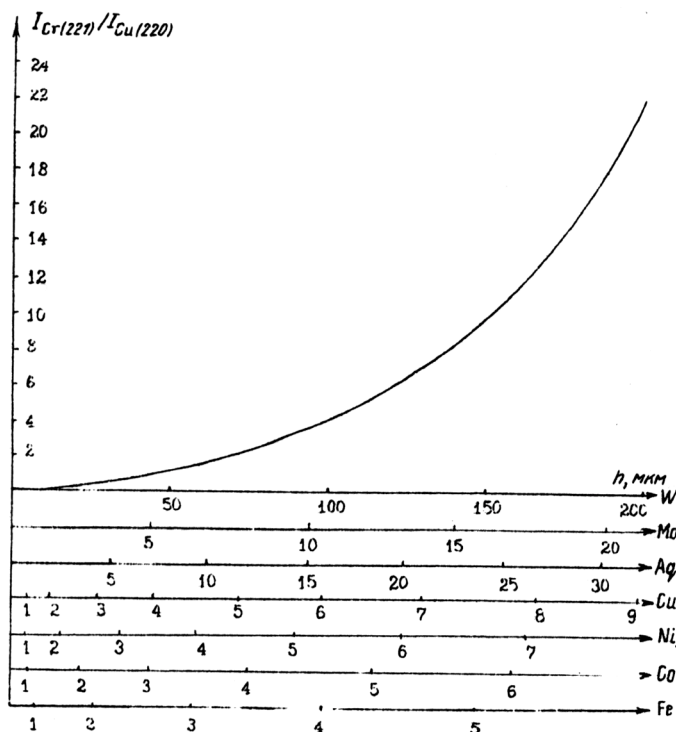


Рис. 45. Номограмма для определения толщины хромового покрытия при различных антикатадах рентгеновской трубки

16.2. Определение содержания углерода в мартенсите и концентрации аустенита в сталях

Методы рентгеновской дифрактометрии успешно используются для определения состава ряда твердых растворов и сплавов. Принцип метода достаточно прост. Пусть имеются два элемента А и В, которые образуют непрерывный твердый раствор. Эти вещества изоструктурные, то есть описываются одной и той же точечной группой, но периоды их решеток различны. Для иллюстрации рассмотрим случай, когда А и В относятся к кубической сингонии. Тогда ячейка описывается одним параметром a . Чистые, то есть одноэлементные кристаллы имеют периоды a_A и a_B . Пусть $a_A > a_B$ (рис. 46).

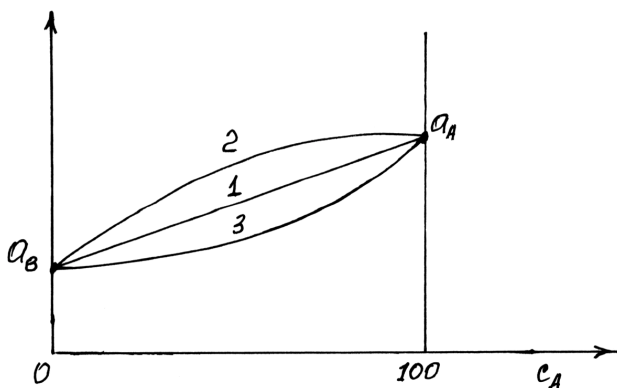


Рис. 46. Иллюстрация закона Вегарда

При увеличении концентрации компонента А (C_A) параметр решетки монотонно растет. Зависимость a от C_A может быть линейной (линия 1 на рис. 46). В этом случае концентрация компоненты А (C_A) находится по экспериментально определенному периоду решетки ($a_{\text{эксн}}$) на основании условия, называемого законом Вегарда:

$$C_A = \frac{a_{\text{эксн}} - a_B}{a_A - a_B} \cdot 100\% \quad (151)$$

Если зависимость $C_A = f(a_{\text{эксн}})$ не является линейной (кривые 2 или 3 на рис. 46), то для построения кривой для определения C_A необходимо использовать эталоны. Принципы, заложенные в закон Вегарда, могут быть использованы для решения многих других задач, в частности, для определения содержания углерода в мартенсите высокоуглеродных сталей.

Для кристаллов тетрагональной сингонии, к которым относится мартенсит, d описывается квадратичной формулой:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

То есть форма $\{200\}$ кубической сингонии разбивается на две формы тетрагональной сингонии: $\{200\} = (200), (020), (\bar{2}00), (0\bar{2}0)$ и $\{002\} = (002), (00\bar{2})$. В этом случае $d_{\{200\}} \neq d_{\{002\}}$.

Для формы $\{200\}$ $\sin \theta_{\text{март}} > \sin \theta_{\text{куб}}$, т.е. кристаллографические плоскости, входящие в рассматриваемую совокупность, дают на рентгенограмме мартенсита одну линию, смещенную по отношению к линии $\{200\}$ на рентгенограмме α -железа в сторону больших углов θ ; это смещение тем больше, чем меньше $a_{\text{м}}$, т.е. чем выше содержание углерода в мартенсите.

К другой совокупности относятся плоскости (002) и $(00\bar{2})$, формы $\{002\}$, для которых выполняются условия:

$$\left(\frac{1}{d^2} \right)_{\text{март}} = \frac{4}{c_{\text{м}}^2} < \left(\frac{1}{d^2} \right)_{\text{куб}} = \frac{4}{a_{\text{м}}^2}; \quad \sin \theta_{\text{март}} < \sin \theta_{\text{куб}} \quad (152)$$

т.е. кристаллографические плоскости этой совокупности дают на рентгенограмме мартенсита линию, смещенную в сторону меньших углов θ по отношению к линии $\{200\}$ на рентгенограмме α -железа; по мере увеличения содержания углерода в мартенсите это смещение увеличивается.

Таким образом, вместо одной линии $\{200\}$ на рентгенограмме α -железа на рентгенограмме мартенсита образуется дублет $(200, 020) - (002)$. Соотношение интенсивностей линий, составляющих этот дублет, равно отношению множителей повторяемости плоскостей соответствующих совокупностей, т.е. $p(200,020)/p(002) = 4/2 = 2$. Аналогичным образом можно объяснить и другие различия рентгенограмм мартенсита и α -железа.

В дублете $(200, 020) - (002)$ и в других дублетах мартенситной фазы расстояние между линиями, составляющими дублет (междублетное расстояние $\delta_{\text{м}}$), возрастает при увеличении периода $c_{\text{м}}$. На концентрационной зависимости междублетного расстояния $\delta_{\text{м}}$ базируется рассматриваемый метод определения углерода в мартенсите. При этом наиболее подходящим для анализа является мартенситный дублет $(211, 121) - (112)$, так как он лежит на дифрактограммах, полученных при использовании рентгеновских трубок с Fe-антикатодом, под достаточно большими углами θ и на него не накладываются дифракционные линии остаточного аустенита, который может присутствовать в структуре закаленных (особенно высокоуглеродистых) сталей.

Если мартенсит содержит менее 0,5 % углерода, на его рентгенограмме вместо дублетов и триплетов получаются одиночные размытые линии, вследствие чего рассмотренный метод определения содержания углерода в мартенсите становится неэффективным.

Превращение аустенита в мартенсит при закалке сталей происходит без изменения химического состава твердого раствора. Этот про-

цесс не требует диффузионного перераспределения углерода и состоит в переходе гранецентрированной кубической решетки твердого раствора в объемноцентрированную тетрагональную. Вследствие этого мартенсит в сталях представляет собой пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе и обладает объемноцентрированной тетрагональной решеткой, близкой к решетке α -железа.

Степень тетрагональности $(c/a)_m$ и периоды a_m и c_m кристаллической решетки мартенсита определяются содержанием в нем углерода. Концентрационные зависимости этих величин являются линейными, и для углеродистых сталей могут быть описаны уравнениями:

$$\begin{aligned}(c/a)_m &= 1 + \gamma p, \\ c_m &= a_0 + \alpha p, \\ a_m &= a_0 - \beta p,\end{aligned}\tag{153}$$

где a_0 – период кристаллической решетки α -железа, равный 2,866 Å; $\gamma = 0,046 \pm 0,001$; $\alpha = 0,116 \pm 0,002$; $\beta = 0,0013 \pm 0,0002$; p – содержание углерода в мартенсите, в масс. %.

Поскольку кристаллические решетки мартенсита и α -железа (или феррита) неодинаковы, различаются рентгенограммы этих фаз (рис. 47). Расщепление некоторых линий на рентгенограмме мартенсита на дублеты и триплеты обусловлено тетрагональностью его кристаллической решетки, смещение линий на рентгенограмме мартенсита по отношению к соответствующим линиям на рентгенограмме α -железа – отличием периодов решетки a_m и c_m от периода решетки a_0 . Отношения интенсивностей линий, составляющих мартенситные дублеты и триплеты, зависят от отношения множителей повторяемости соответствующих кристаллографических плоскостей.

Из формулы Вульфа-Брэггов $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ следует, что $\sin \theta = \lambda / 2d_{hkl}$, т.е. все кристаллографические плоскости поликристалла, обладающие одним и тем же межплоскостным расстоянием d_{hkl} , дают дифракционные максимумы под одним и тем же углом θ к первичному пучку рентгеновских лучей, т.е. одну линию на рентгенограмме. Поэтому в кристаллах кубической сингонии, для которых

$$\left(\frac{1}{d^2} \right)_{куб} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$

все плоскости, входящие в любую простую форму (например, 6 плоскостей формы $\{200\} = (200), (020), (\bar{2}00), (0\bar{2}0)$ и $\{002\} = (002), (00\bar{2})$), дают на рентгенограмме только одну линию.

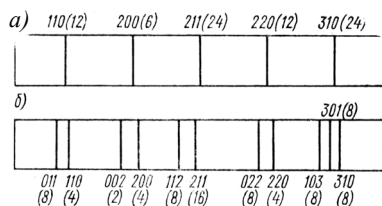


Рис. 47. Штрих-диаграммы (без указания интенсивностей) α -железа (а) и мартенсита закаленной высокоуглеродистой стали (б) (указаны индексы соответствующих отражающих плоскостей, а в скобках – множители повторяемости этих плоскостей)

Таким образом, для определения концентрации углерода в мартенсите углеродных сталей необходимо получить дифрактограмму с мартенситовым дублем $\{211\}$, $\{112\}$ и определить соответствующие им межплоскостные расстояния. Теоретические значения для мартенсита $d_{\{211\}}$ и $d_{\{112\}}$ рассчитываются по формуле (14)

$$\begin{aligned} a_m &= a_0 - 0,0015p, \\ c_m &= a_0 + 0,118p. \end{aligned} \quad (154)$$

Следовательно, уравнения (151) позволяют установить зависимость экспериментального междублетного интервала от концентрации углерода.

Наряду с мартенситом в структуре закаленных сталей обычно содержится некоторое количество не превратившегося (остаточного) аустенита – термодинамически устойчивого при высоких температурах твердого раствора углерода в γ -железе с гранецентрированной кубической решеткой. Если для определения концентрации углерода достаточно измерить междублетное расстояние (рис. 48), то для нахождения количества аустенита требуется анализировать интенсивности рефлексов, то есть применять методы количественного фазового анализа.

В структуре углеродистых сталей, содержащих более 0,8 % углерода, и в легированных карбидообразующими элементами сталях, содержащих более 0,5 % углерода, после закалки могут присутствовать также частицы карбидов. Рентгенографическое определение количества остаточного аустенита базируется на двух допущениях:

1) структура закаленной стали представляет собой смесь только двух фаз – мартенсита и остаточного аустенита;

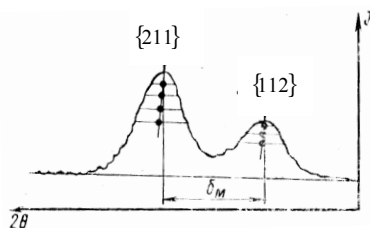


Рис. 48. К определению междублетного расстояния мартенситного дублета по дифрактограмме

2) массовые коэффициенты ослабления мартенсита μ_m^* и остаточного аустенита μ_A^* одинаковы.

Первое допущение справедливо для сталей, содержащих не более 1,0 % углерода, поскольку в таких сталях содержание третьей (карбидной) фазы не превышает 5 %.

Второе допущение также обоснованное, поскольку превращение переохлажденного аустенита в мартенсит является бездиффузным.

Пусть X_A — массовая доля остаточного аустенита, тогда $(1 - X_A)$ — массовая доля мартенсита.

Интенсивность дифракционных линий аустенита I_A и мартенсита I_M

$$I_A = K_A \frac{X_A}{\rho_A \mu^*}, \quad (155)$$

$$I_M = K_M \frac{1 - X_A}{\rho_M \mu^*}. \quad (156)$$

Откуда

$$X_A = \frac{1}{1 + \frac{K_A \rho_M I_M}{K_M \rho_A I_A}}. \quad (157)$$

Отношение K_A/K_M можно рассчитать, например по эталонам, а отношение ρ_M/ρ_A — по формуле:

$$\frac{\rho_M}{\rho_A} = \frac{a_A^3}{2a_M^2 c_M}, \quad (158)$$

полагая что зависимость периодов решетки мартенсита (a_M, c_M) и остаточного аустенита (a_A) от содержания углерода в стали является линейной функцией содержания углерода и изменяется от 0,3579 до 0,3612 нм при увеличении концентрации углерода от 0,7 до 1,4 %. Отношение I_M/I_A определяется экспериментально. При выборе анализируемых дифракционных линий необходимо, чтобы эти линии были возможно более интенсивными и свободными от наложения дифракционных линий других фаз.

Наиболее интенсивной на рентгенограмме аустенита является линия $\{111\}$, а на рентгенограмме мартенсита – линия $\{110\}$. При высоком содержании углерода в стали и большом количестве остаточного аустенита линии $\{111\}$ аустенита и $\{110\}$ мартенсита могут быть использованы для анализа. Уменьшение содержания углерода в стали обуславливает смещение линии $\{111\}$ аустенита в сторону линии $\{110\}$ мартенсита и вследствие их наложения может сделать невозможной оценку интегральных интенсивностей каждой из этих линий.

Этой парой линий нельзя пользоваться и тогда, когда в структуре стали содержится более 5 % карбидной фазы – цементита. При таком содержании цементита на рентгенограмме выявляются его дифракционные линии, причем четыре из них лежат в области углов θ , соответствующих линиям $\{111\}_A$ и $\{110\}_M$. В этом случае для анализа используют интенсивные линии $\{200\}_A$ или $\{220\}_A$ и $\{211\}_M$, свободные от наложения.

Возникающие при закалке значительные искажения кристаллического строения аустенита и мартенсита вызывают размытие дифракционных линий, снижение их интегральной интенсивности и повышения уровня фона, что затрудняет определение интегральных интенсивностей дифракционных линий. Определение концентрации аустенита целесообразно проводить на нетекстурированных образцах.

16.3. Рентгенографическое определение состава продуктов трехфазных реакций

При изучении твердофазных реакций важно знание состава конечного продукта. Даже в случае взаимодействия двух веществ A и B возможны различные значения m и n в стехиометрической формуле $A_m B_n$. Если твердофазные реакции не проходят до конца, то для определения m/n можно использовать рентгенодифрактометрический метод.

Предварительно составляются смеси различного молярного состава. Их отношения приведены в матрице $[p, q]$:

11	12	13	·	·	·
21	22	23	·	·	·
31	32	33	·	·	·
·	·	·	·	·	·

Вероятно, можно ограничиться матрицей 4-го ранга, но в случае необходимости можно внести в нее новые члены или не рассматривать заведомо непригодные. Один из членов этой матрицы определяет искомые величины m и n .

Продукты трехфазных реакций можно назвать спеками. Если ранг матрицы равен 4, то необходимо составить 11 смесей ($11 \equiv 22, \dots, 12 \equiv 24, 42 \equiv 21$), что вместе с одиннадцатью спеками и двумя исходными образцами требует съемки 24 рентгенограмм.

Сравнение рентгенограмм исходных веществ и смесей позволяет выделить рефлексы исследуемых фаз. Сопоставляя их с рентгенограммами смесей, можно определить рентгенометрические характеристики продукта твердофазной реакции.

Отношение рассеивающих способностей фаз в двойной смеси зависит от p/q . Для оценки рассеивающей способности можно использовать интенсивность отдельного рефлекса, сумму интенсивностей нескольких или всех рефлексов на рентгенограмме.

Пусть стехиометрическое соотношение исходных продуктов m/n не равно соотношению этих фаз в смеси $p/q \neq m/n$. После протекания реакции молярное отношение исходных фаз A и B равно $p - m/q - n$. Отношение рассеивающих способностей фаз в спеке не будет равно этой величине для смеси. Равенство выполняется, если $p/q = m/n$ или $p - m/q - n = m/n$.

Если твердофазная реакция прошла до конца или вообще не имела места, то это фиксируется рентгенографически. В остальных случаях на рентгенограммах наряду с рефлексами продукта реакции присутствуют рефлексы исходных компонент: A , если $p/q > m/n$; B , если $p/q < m/n$.

Исследования состава некоторых скандиевых соединений показали, что для оценки рассеивающей способности фазы необходимо определять суммарную интенсивность всех рентгеновских рефлексов. Наиболее удобным экспериментальным методом является рентгеновская дифрактометрия.

16.4. Рентгендифрактометрический анализ кристаллических текстур

Если в поликристаллическом образце какое-то кристаллографическое направление $[uvw]$ имеет одинаковую ориентацию во всех зернах-кристаллитах, то такой образец обладает линейной текстурой. Если одинаковую ориентацию в различных зернах поликристалла имеют кристаллографические плоскости, то говорят о плоской текстуре. Текстура в металлах возникает при каких-либо направленных внешних воздействиях, например, при изготовлении проволоки ее протяжкой через фильеры, возникает линейная текстура, причем ось текстуры (направление $[uvw]$ текстуры) совпадает с осью проволоки. Плоские текстуры могут возникать при прокатке, прессовке, волочении и других видах обработки металлов. Физические (особенно механические) свойства текстурированных металлов могут существенно отличаться от аналогичных свойств нетекстурированных поликристаллов. Текстура оказывает большее или меньшее влияние на анизотропные механические и физические свойства металлов и сплавов, причем особенно сильно она влияет на упругие, пластические и магнитные свойства. Эти влияния могут быть как полезными, так и вредными. Например, за счет определенной кристаллографической текстуры можно значительно улучшить упругие (или магнитные) характеристики. Напротив, наличие кристаллографической текстуры в материалах, предназначенных для глубокой штамповки, приводит к появлению в изделиях фестонов («ушей»), волнистости поверхности, разрывов, т.е. либо к дополнительной последующей технологической операции и повышению коэффициента расхода материала и энергии, либо к неустранимому браку.

Почти все металлические материалы после значительной пластической деформации обладают текстурой, называемой в этом случае текстурой деформации. При рекристаллизационном отжиге таких металлов и сплавов зачастую образуется текстура рекристаллизации, которая может как совпадать с текстурой деформации, так и существенно от нее отличаться.

Из существующих методов исследования кристаллографической текстуры материалов наиболее широкое распространение получил рентгенографический метод, поскольку он позволяет строить полюсные фигуры.

Полюсными фигурами поликристалла называются гномостереографические проекции определенной кристаллографической плоскости (hkl) (в случае плоской текстуры) всех кристаллических зерен этого поликристалла. Для линейной или аксиальной текстуры строят-

ся стереографические проекции направления $[uvw]$ всех зерен. В дальнейшем в качестве примера будем рассматривать плоскую текстуру.

Если в материале нет кристаллографической текстуры, т.е. кристаллиты ориентированы в пространстве хаотически, полюсная фигура $\{hkl\}$ равномерно заполнена гномостереографическими проекциями соответствующих плоскостей (рис. 49 *а*). При наличии в материале текстуры расположение плоскостей (hkl) в пространстве не является хаотическим, вследствие чего на полюсной фигуре (hkl) имеются области сгущения и разрежения гномостереографических проекций этих плоскостей (рис. 49 *б, в*). Характер распределения таких проекций зависит от вида и степени совершенства образовавшейся текстуры и от того, для каких плоскостей (hkl) построена полюсная фигура.

Все кристаллографические текстуры, образовавшиеся в материалах, можно разделить на ограниченные и неограниченные.

Ограниченными называют текстуры, при которых кристаллиты расположены так, что определенные кристаллографические плоскости (hkl) параллельны какой-либо внешней плоскости, а определенные кристаллографические направления $\langle uvw \rangle$, лежащие в этих плоскостях, – какому-либо внешнему направлению в материале. Такими внешними плоскостями и направлениями могут быть, например, плоскость и направление прокатки. Поэтому разные ограниченные текстуры часто называют текстурами прокатки.

Неограниченными считают текстуры, при которых параллельно какому-либо направлению в материале расположены определенные кристаллографические направления $[uvw]$ кристаллитов. Эти направления $[uvw]$ называют осями неограниченной текстуры, а саму такую текстуру – осевой, или аксиальной. Аксиальные текстуры образуются, например, при волочении проволоки; поэтому их называют также текстурами волочения. Схемы полюсных фигур ограниченной и неограниченной текстур приведены на рис. 49 *б, в*.

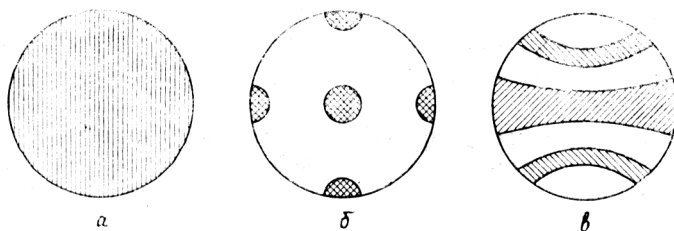


Рис. 49. Полюсные фигуры поликристаллических материалов: *а*) бестектурного; *б*) с ограниченной текстурой; *в*) с неограниченной текстурой

Для построения полюсных фигур обычно используется метод рентгеновской дифрактометрии. Счетчик устанавливается в положение, фиксирующее анализируемый рефлекс, при этом определяется угловое положение образца относительно выбранного (например, вертикали) направления. Это определяет одну точку полюсной фигуры. Для построения всей полюсной фигуры (hkl) при помощи дифрактометра необходимо последовательными поворотами образца вокруг двух каких-либо осей вывести плоскости (hkl) всех кристаллитов поликристалла в отражающее положение (т.е. положение, при котором для этих плоскостей выполняется уравнение Вульфа-Брэггов $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$).

Одной из осей вращения всегда является ось X (рис. 50), перпендикулярная поверхности образца, так как поворот вокруг этой оси не приводит к изменению геометрических условий съемки. В зависимости от выбора второй оси съемка осуществляется либо методом наклона (вращение образца вокруг оси Y), либо методом поворота (вращение образца вокруг оси Z).

Для построения полюсной фигуры (hkl) методом наклона счетчик дифрактометра устанавливается под углом $2\theta_{hkl}$ и в течение съемки остается неподвижным, то есть фиксируются рефлексы от плоскостей $\{hkl\}$ с одинаковыми d/n .

В начальном положении характерная внешняя поверхность образца, например – плоскость прокатки, проходит через ось гониометра и составляет углы θ_{hkl} с первичным пучком рентгеновских лучей и с дифрагированными рентгеновскими лучами, а характерное внешнее направление, например – направление прокатки, совпадает с осью гониометра. Если принять, что плоскость проекции параллельна внеш-

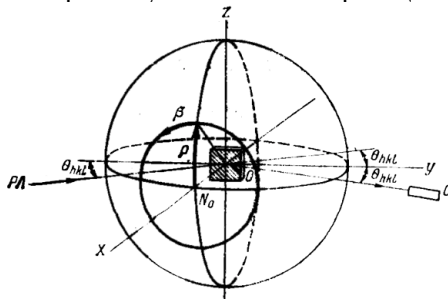


Рис 50. Схема съемки на отражение методом наклона: О – образец; С – счетчик; θ_{hkl} – угол скольжения отражающих плоскостей $\{hkl\}$; ρ – угол наклона образца; β – угол поворота образца в собственной плоскости; N_0 – нормаль к отражающим плоскостям $\{hkl\}$ при $\rho=0$

ней поверхности образца, то счетчик регистрирует интенсивность, соответствующую центральной точке полюсной фигуры.

После наклона образца на угол ρ в отражающее положение попадают плоскости (hkl) , составляющие угол ρ с поверхностью образца. При вращении наклоненного образца в собственной плоскости счетчик дифрактометра регистрирует интенсивности, соответствующие точкам полюсной фигуры, удаленным от ее вертикального диаметра на углы β и расположенным на концентрической окружности, отстоящей от центра проекций на угол ρ (рис. 51). При наклоне образца геометрические условия съемки изменяются, и необходимо учитывать это изменение путем соответствующих поправок измеряемой интенсивности. Если $I_{\rho}^{ист}$ и $I_{\rho}^{изм}$ – соответственно истинная и измеренная интенсивности дифрагированных лучей при наклоне исследуемого образца на угол ρ , то

$$I_{\rho}^{ист} = \frac{I_0}{I_{\rho}} \cdot I_{\rho}^{изм} = K_{эм}(\rho) \cdot I_{\rho}^{изм}, \quad (159)$$

где I_0 и I_{ρ} – интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей эталонного бестекстурного образца в начальном положении и после наклона на угол ρ соответственно.

Массивный бестекстурный образец исследуемого материала, как правило, изготовить очень трудно. Поэтому обычно эталонный образец готовят либо путем нанесения порошка исследуемого материала, смешанного со связующим веществом, на какую-либо прозрачную для рентгеновских лучей плоскую подложку, либо путем прессования и последующего спекания «таблеток» из порошка исследуемого материала.

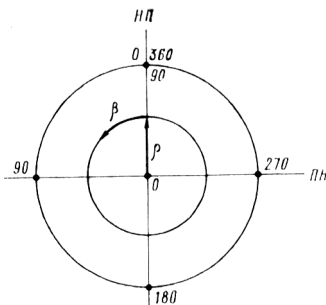


Рис. 51. Схема заполнения полюсной фигуры гномостереографическими проекциями плоскостей (hkl) при съемке на отражение методом наклона

Измерив интенсивности дифракционной линии и фона эталонного образца при съемке в аналогичных условиях, можно построить корректировочную кривую:

$$K(\rho) = \left(\frac{I_0^{\lambda} - I_0^{\phi}}{I_{\rho}^{\lambda} - I_{\rho}^{\phi}} \right), \quad (160)$$

где (I_0^{λ}) и (I_{ρ}^{λ}) – зарегистрированные интенсивности дифракционной линии в начальном положении и при наклоне на угол ρ соответственно; (I_0^{ϕ}) и (I_{ρ}^{ϕ}) зарегистрированные интенсивности фона в исходном и наклонном на угол ρ положениях исследуемого объекта и эталона.

Тогда истинную интенсивность в любой точке полюсной фигуры при наклоне образца на угол ρ можно определить по формуле

$$I_{\rho}^{ист} = K(\rho)(I_{\rho}^{\lambda} - I_{\rho}^{\phi})_{обр}, \quad (161)$$

где $(I_{\rho}^{\lambda})_{обр}$ и $(I_{\rho}^{\phi})_{обр}$ – измеренные интенсивности дифракционной линии и фона исследуемого образца, соответствующие этому углу наклона.

Чтобы построить полюсную фигуру, необходимо нормированные значения интенсивностей, соответствующих исследованным точкам полюсной фигуры, выразить в каких-либо условных единицах. За такую единицу обычно принимают интенсивность центральной точки полюсной фигуры бестекстурного образца. Построение полюсной фигуры состоит тогда в перенесении всех данных измерений интенсивности на гномостереографическую проекцию и проведении уровней равной интенсивности.

Построенные описанным выше способом полюсные фигуры называют прямыми полюсными фигурами. Кристаллографический анализ таких полюсных фигур позволяет описать кристаллографическую текстуру «идеальными ориентациями» компонентов текстуры.

Нормалям и кристаллографическим плоскостям можно придать некий «вес», определяющий относительную концентрацию этих нормалей в определенном телесном угле. В этом случае дифракционную картину создают только те кристаллиты, у которых отражающая плоскость параллельна исследуемой поверхности образца или отклонена от нее на небольшие углы в пределах телесного угла $d\Omega$, определяе-

мого вертикальной и горизонтальной расходимостью первичного пучка рентгеновских лучей. Тогда часть объема образца, которую занимают кристаллиты, имеющие нормаль к отражающим плоскостям, заключенную в пределах угла $d\Omega$ вблизи нормали к исследуемой поверх-

ности образца, будет равна $P \frac{d\Omega}{4\pi}$, где « P » – вес, который следует приписать нормали к отражающим плоскостям на гномостереографической проекции. Поэтому величина P должна удовлетворять усло-

вию: $\frac{1}{4\pi} \int P d\Omega = 1$, где интегрирование проводится по всей полюсной фигуре. Так как для бестекстурного образца $P = const$, то

$$\frac{1}{4\pi} \int P d\Omega = \frac{P}{4\pi} \int_0^{4\pi} d\Omega = 1, \quad P = 1. \quad (162)$$

В текстурованном образце нормали к плоскостям, имеющие $P \gg 1$, преимущественно ориентированы перпендикулярно исследуемой поверхности образца.

Если регистрируется достаточно большое число линий на дифрактограмме, величину P_{hkl} для нормалей к каким-либо отражающим плоскостям (hkl) рассчитывают по формуле:

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}^{обп}}{I_{hkl}^{эм}} \frac{\sum I_{h_i k_i l_i}^{эм}}{\sum I_{h_i k_i l_i}^{обп}}, \quad (163)$$

в которой $I_{h_i k_i l_i}^{обп}$ – интегральные интенсивности отражений от разных плоскостей ($h_i k_i l_i$) исследуемого образца; $I_{h_i k_i l_i}^{эм}$ – интегральные интенсивности отражений от областей ($h_i k_i l_i$) эталонного бестекстурного образца.

Таким образом, для определения величины P_{hkl} следует измерить интегральные интенсивности отражений и $I_{h_i k_i l_i}^{эм}$ и вычислить суммарную интенсивность всех отражений дифрактограмм, полученных для исследуемого и эталонного образцов.

Рассчитанные значения P_{hkl} представляют около проекций соответствующих плоскостей на стандартной гномостереографической проекции. Области, отвечающие определенным интервалам значений

P_{hkl} , обводят линиями или отмечают одинаковой штриховкой. Максимальное значение P_{hkl} указывает на предпочтительную ориентацию нормали к данной плоскости параллельно нормали к исследуемой поверхности образца.

При исследовании ограниченных текстур (например, текстур прокатки) необходимо изучить распределение гномостереографических проекций каких-либо кристаллографических плоскостей по отношению к двум характерным направлениям – направлению нормали к плоскости прокатки и направлению прокатки. Для этого стоит построить две полюсные фигуры: одну – когда исследуемая поверхность образца параллельна плоскости прокатки, и другую – когда она перпендикулярна направлению прокатки. При исследовании текстур волочения достаточно построения одной полюсной фигуры посредством получения рентгенограмм образца, исследуемая поверхность которого перпендикулярна направлению волочения.

На рентгеновских дифрактометрах общего назначения (ДРОН) для съемки текстурдиаграмм методом наклона используется текстурная приставка ГП-2. Эта приставка устанавливается на гониометр так, что ее вертикальная ось совпадает с осью гониометра. Высота облучаемой поверхности исследуемого образца ограничивается сменными горизонтальными щелями, устанавливаемыми непосредственно перед образцом. Углы наклона образца изменяются дискретно (обычно через 5°) вращением червячной передачи при помощи торцевого ключа. Углы наклона ρ устанавливаются по шкале секторного лимба и могут изменяться от 0 до 70° . Изменение азимутального угла поворота β осуществляется непрерывным вращением образца в собственной плоскости; отсчет углов β производится по круговому лимбу. Дифракционные кривые, получаемые при движущейся диаграммной ленте для каждого угла наклона ρ при изменении угла поворота β от 0 до 360° (рис. 52), называют текстурдиаграммами.

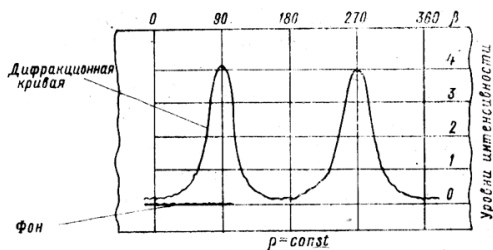


Рис. 52. Схема текстурдиаграммы, полученной при съемке на отражение методом наклона

В качестве примера рассмотрим определение текстуры для поликристалла с ГЦК ячейкой. Как обычно, при рентгендифрактометрических исследованиях, необходимо очистить анализируемую поверхность от окисной пленки и других загрязнений. Затем на поверхность наносится карандашом линия предполагаемой оси текстуры. Например, если анализируется металлическая лента, полученная прокаткой, то линия совпадает с осью ленты. Образец устанавливается в приставку к гониометру дифрактометра для исследования текстур. При этом карандашная линия должна совпадать с нулевым делением держателя образца в текстур-приставке. Затем определяется угол дифракции $\varphi = 2\vartheta_{(111)}$. После этого измеряются интенсивности рефлекса 111 при углах поворота образца с интервалом $\Delta\varphi = 10^\circ$. Рентгенограмма снимается в области углов $\varphi \pm \delta$, где $\delta \approx 5^\circ$. Все дифрактограммы должны быть получены при одинаковых режимах работы дифрактометра.

Для построения полюсной фигуры по полученным рентгеновским дифрактограммам необходимо на окружности диаметром 20 см (такое поле обычно берут для построения текстурдиаграммы), вычерченной на кальке, проводят два взаимно перпендикулярных диаметра. Приняв, что вертикальный диаметр параллелен направлению прокатки, горизонтальный диаметр – поперечному направлению, а плоскость чертежа (плоскость проекций) – плоскости прокатки, надо нанести на гномостереографическую проекцию значения пронормированных интенсивностей при соответствующих угловых координатах ρ и β . После соединения плавными линиями точек, отвечающих одинаковым уровням интенсивности, на кальке получается прямая полюсная фигура для соответствующей кристаллографической плоскости (например, (111)) или направления (например [111]).

При кристаллографическом анализе полученной полюсной фигуры необходимо, последовательно накладывая ее на разные стандартные гномостереографические проекции и вращая вокруг центра, добиться совпадения текстурных максимумов на полюсной фигуре с гномостереографическими проекциями плоскостей формы (hkl) , для которых построена полюсная фигура. Если такое совпадение найдено, то индексы центральной точки стандартной гномостереографической проекции указывают, какие кристаллографические плоскости или направления в исследуемом образце параллельны плоскости прокатки.

Для определения степени текстурированности материалов в виде проволоки диаметром не более 0,5–0,6 мм необходимо выполнить следующие операции: нарезать примерно 100 проволочек длиной 7–8

мм; вмонтировать плотный пучок из этих проволочек в пластмассовую оправку в виде шайбы высотой 6 мм и зафиксировать проволочки посредством нанесения на одну из поверхностей оправки капли эпоксидного клея (рис.53).

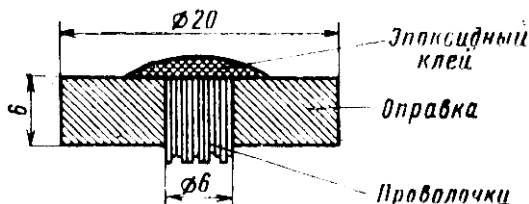


Рис. 53. Схема составного образца для исследования текстуры проволоки

Выступающие над противоположной поверхностью оправки концы проволочек удаляются наждачной бумагой, чередуя механическую обработку с химическим травлением в смеси 2:1 соляной кислоты с перекисью водорода. Оправка с обработанным образцом устанавливается в держатель приставки к гониометру так, что обработанная поверхность совпадает с отражающей плоскостью. Наряду с дифрактограммой текстурированных образцов необходимо получить рентгенограмму от нетекстурированного образца из того же материала. Результаты расчетов заносятся в таблицу, форма которой имеет вид (таблица 22).

Интенсивность рефлексов определяется либо высотой пика на дифрактограмме I_M (максимальная интенсивность), либо произведением I_M на полуширину линии (интегральная интенсивность). Интенсивности рефлексов исследуемого образца и нетекстурированного эталона должны быть получены и измерены в одинаковых условиях (или пронормированы).

Определение степени текстурированности исследуемого образца определяется путем расчета веса P_{hkl} всех плоскостей, давших линии на дифрактограмме. Результаты заносятся в столбец 8 таблицы 22.

Кристаллографические плоскости (hkl), для которых P наибольшее, преимущественно параллельны исследуемой поверхности; следовательно, нормали к этим плоскостям располагаются преимущественно параллельно оси проволоки. В кристаллах с кубическими решетками кристаллографические индексы плоскости и нормали к ней совпадают.

На дифрактограммах материалов с некубическими кристаллическими решетками при использовании коротковолнового рентгено-

Таблица 22

Расчет дифрактограмм и определение степени текстурированности

Номера линий п/п	Эталонный образец				Исследуемый образец		
	ϑ_i	$h_i k_i l_i$	$I_{h_i k_i l_i}^{эм}$	$\sum I_{h_i k_i l_i}^{эм}$	$I_{h_i k_i l_i}^{обр}$	$\sum I_{h_i k_i l_i}^{обр}$	P
1							
2							
3							
...							

вского излучения можно получить большое число линий. В таких случаях по данным таблицы следует строить на кальке с помощью стандартных стереографических проекций полюсные фигуры, придавая нормальям к плоскостям (hkl) их вес P_{hkl} и условно обозначая области определенного веса.

16.5. Рентгеновские исследования тонкой структуры

На физико-химические свойства веществ оказывают влияние очень многие факторы, параметры которых можно распределить по трем группам.

1. Параметры структуры. Имеется в виду идеальная структурная модель, ее пространственная и точечная группы, сингония, параметры ячейки, координаты атомов, кристаллохимическая формула.

2. Дефекты, которые рассматриваются как любые отклонения от идеальной структурной модели, как в размерах ячейки, так и в координатах атома и в вариациях кристаллохимической формулы и в целом по кристаллу, и в его отдельных участках.

3. Внешние воздействия, обусловленные механическими деформациями, воздействиями различных полей и излучений, средой и т. п.

Большое влияние на свойства кристаллов оказывает их блочность, когда в кристалле возникает своеобразная зернистость. Каждое зерно соответствует структуре кристалла, но сами они имеют некоторую разориентацию (около нескольких угловых минут) относительно друг друга. Эти блоки мозаики называются областями когерентного рассеяния. На размер и ориентацию этих областей влияют деформации как упругие, так и пластические. Под областями когерентного рассеяния часто понимают

участки вещества с решеточным расположением атомов, а сами эти участки могут находиться в аморфной матрице того же состава. Такие структуры могут наблюдаться в полимерных веществах и стеклах. Структуры со слабо разориентированными блоками лежат в интервале между монокристаллами и поликристаллическими текстурами.

Незначительные отличия структуры конкретного кристаллического образца («кристаллического индивида», по Н.В.Белову) от его идеальной структурной модели часто называют тонкой структурой кристалла, к которой, наряду с мозаичностью, относят и другие свойства вещества, например, остаточные механические напряжения, которые представляют собой упругие остаточные напряжения, уравнивающиеся в объемах отдельных кристаллитов или блоков мозаики. Эти неоднородные напряжения обуславливают неоднородную упругую деформацию кристаллической решетки, и их наибольшая величина может быть оценена по величине относительной микродеформации.

Если обозначить A работу деформации, Q – теплоту, выделяющуюся при деформации тела, то для пластической деформации $A > Q$. Таким образом, часть затрачиваемой энергии, обуславливающей деформацию, остается в теле и затрачивается на повышение его внутренней энергии. Избыток энергии деформированного тела по отношению к исходному состоянию $U = A - Q$ оказывается энергией остаточных напряжений. Остаточные напряжения различаются по объему, в котором они уравниваются, и проявляют себя в рентгеновской интерференционной картине. Напряжения I рода (макроискажения) уравниваются в объеме всего образца и вызывают сдвиг дифракционных линий. Напряжения II рода (микроискажения) уравниваются в объеме отдельных кристаллитов или блоков и вызывают уширение линий на рентгенограмме. Напряжения III рода (статические искажения) уравниваются в пределах небольших групп атомов у границ зерен, плоскостей скольжения и т. п.

Такие напряжения могут быть связаны с дислокациями. Источником статических искажений могут являться внедрения атомов. Статические искажения при рентгенографировании кристалла дают такой же эффект, как и смещение атомов при тепловых колебаниях, а именно, ослабляют интенсивность интерференционных линий и усиливают общий фон. Заметим, что при пластической деформации металла в нем возникают микроискажения и происходит измельчение блоков мозаики до размеров $D < 10^{-5}$ см. Оба эти фактора оказывают одно и то же воздействие – увеличивают ширину рентгеновских дифракционных линий.

Если из условий эксперимента заведомо можно вывести заключение о том, что уширение определенного рефлекса вызвано исключительно микронапряжениями, то величина искажений решетки может быть вычислена по формуле:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta_{(hk)}}, \quad (164)$$

где β – уширение рефлекса (в рад).

Если уширение вызвано только дисперсностью, то величина блоков определяется по формуле Шеррера:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta_{(hkl)}}, \quad (165)$$

λ – длина волны рентгеновского излучения.

В общем случае ширина линий на рентгенограмме зависит не только от упомянутых выше факторов, но также от чисто геометрических условий съемки: от расходимости первичного пучка, размеров диафрагм, поглощения рентгеновских лучей в образце, неполного расщепления $\alpha_1 - \alpha_2$ -дублета и др.

Таким образом, по уширению дифракционных максимумов можно судить о структурных особенностях изучаемого кристаллического индивида, измерение этого параметра приобретает принципиальное значение.

По виду зависимости уширения рефлексов от угла дифракции можно говорить и о характере распределения дислокаций в кристалле.

Определить точное значение плотности дислокаций по рентгенографическим данным в общем случае достаточно трудно. Но если анализируется ряд однотипных образцов и надо установить иерархию их дефектности, то анализ профилей рентгеновских рефлексов делает эту задачу легко решаемой.

Разделение вкладов в уширение дифракционных линий от дисперсности и от микродеформаций проводят методом гармонического анализа профиля линий рентгенограмм, методом моментов или методом аппроксимации.

Экспериментальное определение уширений, обусловленных дисперсностью блоков мозаики и микродеформациями кристаллической решетки, осложнено тем, что дифракционные линии даже для образ-

цов с $D > 150$ нм, лишенных микродеформаций более $5 \cdot 10^{-4}$, имеют конечную ширину, называемую инструментальной.

Линии, ширина которых определяется только инструментальными факторами (размерами проекции фокального пятна рентгеновской трубки, горизонтальной и вертикальной расходимостью пучка рентгеновских лучей, проникновением рентгеновских лучей в глубь образца конечной ширины, шириной щели счетчика квантов), могут быть получены на рентгенограмме эталонного образца. Такой образец, изготовленный из того же вещества, что и исследуемые образцы, должен состоять из блоков мозаики размерами более 150 нм, практически не имеющих микронапряжений. Естественно, что съемка рентгенограмм эталонного и исследуемого образцов должна проводиться в идентичных условиях; при этом предпочтительна съемка на дифрактометре в режиме шагового сканирования счетчика квантов.

Экспериментальная полуширина дифракционной линии – это частное от деления заштрихованной площади S , заключенной между дифракционной кривой и фоном (интегральная интенсивность), на высоту I дифракционного максимума над уровнем фона (рис. 54 а). Полуширину исследуемого и эталонного образцов обозначим соответственно B' и b' . Если рефлекс имеет Δ -образную форму, то полуширина – это ширина рефлекса на половине его высоты (см. рис. 54 б).

Следует учитывать, что величины B' и b' , полученные при съемке в характеристических рентгеновских лучах, искажены влиянием дублетности K_{α} -излучения. Для определения истинной общей ширины B линии исследуемого образца и b линии эталонного образца необходимо либо произвести разделение K_{α} -дублета на компоненты K_{α_1} и K_{α_2} (например, графическим методом), либо воспользоваться специальным поправочным графиком, который обычно называют аппроксимирующей функцией.

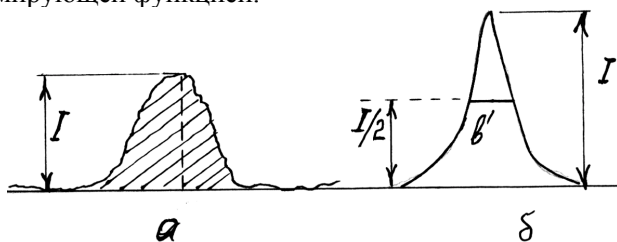


Рис. 54. Определение полуширины рефлекса $B' = S/I$ (а) и b' – ширина на половине высоты (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наряду с рентгеновской дифрактометрией вплоть до наших дней широко используется и фотографический метод, так как он позволяет регистрировать всю область дифракции одновременно. В методе дифракции электронов (в электронографии) фоторегистрация картины рассеяния электронов, по сути дела, является единственным способом. В последнее десятилетие XX века наряду с дифракционными методами исследования структуры веществ появилась атомно-силовая микроскопия (АСМ), позволяющая исследовать морфологические параметры объектов с размерами всего несколько десятков ангстрем. АСМ заполнила экспериментальную нишу между дифракционными методами (рентгено-, электроно- и нейтронографиями) и электронной микроскопией с одной стороны и оптической микроскопией – с другой. Рентгеновская дифрактометрия опирается на теорию, общую для всех дифракционных методов, поэтому, освоив рентгендифрактометрию, легко понять особенности других структурных методов.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Рентгеновские лучи	4
2. Источники рентгеновского излучения	7
3. Регистрация рентгеновского излучения	11
4. Рентгеновские аппараты	16
5. Рентгеновские дифрактометры	19
6. Юстировка гониометра рентгеновского дифрактометра	27
7. Требования к технике безопасности при работе с рентгеновским дифрактометром	33
8. Получение и расчет рентгеновских дифрактограмм поликристаллов	34
9. Погрешности в определении углов дифракции	42
10. Определение параметра решетки кубического кристалла	46
11. Определение ячейки Бравэ кристалла по его порошковой дифрактограмме	48
12. Определение структуры кристаллов методом Фурье на основе рентгендифрактометрических исследований	53
13. Некоторые вопросы рентгенографического фазового анализа ...	69
13.1. Элементы теории качественного рентгенофазового анализа	69
13.2. Элементы теории количественного рентгенофазового анализа	78
13.3. Система автоматической идентификации веществ по рентгенограммам	88
13.4. Литература по проблемам рентгенофазового анализа ...	96
14. Методы рентгендифрактометрического анализа структуры некристаллических объектов	102
15. Применение метода поликристаллической рентгеновской дифрактометрии для исследования структурных особенностей кристаллов	122
15.1. Анализ положений примесных атомов хрома в кристалле $KZnF_3$	122

15.2. Определение положения примесных атомов в силлените	137
16. Примеры применения метода рентгеновской дифрактометрии для решения задач материаловедения	144
16.1. Рентгенометрическое определение толщины защитных металлических покрытий на поверхности другого металла	144
16.2. Определение содержания углерода в мартенсите и концентрации аустенита в сталях	148
16.3. Рентгенографическое определение состава продуктов трехфазных реакций	154
16.4. Рентгендифрактометрический анализ кристаллических текстур	156
16.5. Рентгеновские исследования тонкой структуры	165
Заключение	169

Учебное издание

Лиюпо Валерий Александрович
Война Владимир Васильевич

РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ

Учебное пособие

Редактор: Е.А.Смирнова
Компьютерная верстка: Т.А.Коваленко, В.И.Карасик

Сдано в набор 20.05.2003. Подписано в печать 19.08.2003.
Формат 60х84/16. Бумага кн.-журнал. Печать RISO.
Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 10,9.
Тираж 100 экз. Заказ .

Учреждение образования «Гродненский государственный
университет имени Янки Купалы». ЛВ №96 от 02.12.2002.

Отпечатано на технике издательского отдела
Учреждения образования «Гродненский государственный
университет имени Янки Купалы».
ЛП №111 от 29.12.2002. Ул. Пушкина, 39, 230012, Гродно.