

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА  
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА  
К ПРОГРАММАМ ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ

# **ОСНОВЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

А.В. Кнотько

Москва 2011

## 1. Введение. Физические основы дифракционного эксперимента.

В идеальном кристаллическом соединении всегда можно подобрать такие три вектора *трансляций*  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ , что любые физические свойства кристалла в некоторой произвольно выбранной точке  $\mathbf{r}_0$  будут полностью воспроизводиться в любой другой точке  $\mathbf{r}$ , координаты которой задаются уравнением:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + (m \mathbf{a}_1 + n \mathbf{a}_2 + z \mathbf{a}_3), \quad (1)$$

где  $m, n, z$  – произвольные целые числа. Перебирая различные значения  $\{m, n, z\}$ , можно построить множество точек  $\mathbf{r}$ , которые будут образовывать кристаллическую решетку вещества. Параллелепипед, обладающий максимально полным набором элементов симметрии и построенный при этом на кратчайших векторах  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ , называют *элементарной ячейкой* кристалла (а длины векторов  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$  и углы между ними ( $a, b, c, \alpha - \angle(b,c), \beta - \angle(a,c), \gamma - \angle(a,b)$ ) – параметрами элементарной ячейки). Перемещая элементарную ячейку вдоль всевозможных векторов *трансляций*  $\mathbf{t}_{m,n,z} = m \mathbf{a}_1 + n \mathbf{a}_2 + z \mathbf{a}_3$  можно заполнить все пространство кристаллической решетки. Подобное свойство кристаллов называют *трансляционной симметрией*.

В кристаллографии и в кристаллофизике часто оказывается выгодно ввести понятие обратной решетки, вектора трансляций которой связаны с векторами прямой решетки:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi[\vec{a}_2\vec{a}_3]}{\vec{a}_1[\vec{a}_2\vec{a}_3]}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi[\vec{a}_3\vec{a}_1]}{\vec{a}_2[\vec{a}_3\vec{a}_1]}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi[\vec{a}_1\vec{a}_2]}{\vec{a}_3[\vec{a}_1\vec{a}_2]}, \quad (2)$$

где  $[\vec{a}_i\vec{a}_j]$  – векторное произведение;  $\vec{a}_k[\vec{a}_i\vec{a}_j]$  – смешанное произведение соответствующих векторов. Приведенные выражения показывают, что геометрия обратной решетки полностью определяется геометрией реальной кристаллической решетки. В частности, для ортогональных векторов  $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$  векторы  $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3\}$  также образуют ортогональную решетку, причем каждый вектор  $\vec{b}_i$  совпадает по направлению с соответствующим вектором  $\vec{a}_i$ , а его длина равна  $2\pi/a_i$ . Как можно увидеть из геометрического рассмотрения трансляционных векторов обратной решетки задаваемых уравнением

$$\mathbf{H}_{h,k,l} = h \cdot \mathbf{b}_1 + k \cdot \mathbf{b}_2 + l \cdot \mathbf{b}_3, \quad (3)$$

где  $h, k$  и  $l$  – целые числа, этим векторам могут быть сопоставлены узловые сетки прямой решетки. При этом направление вектора  $\mathbf{H}_{h,k,l}$  будет параллельно нормали узловой сетки, а его модуль – обратно пропорционален межплоскостному расстоянию:  $H_{h,k,l} = 2\pi/d_{hkl}$ . Индексы  $h, k$  и  $l$ , называемые индексами Миллера, показывают, на сколько частей делятся стороны элементарной ячейки кристалла при пересечении их данной узловой сеткой, которая при

этом обозначается как  $(hkl)$ . Для узлового ряда (направления) прямой решетки используется обозначение  $[hkl]$  при том же физическом смысле индексов.

Необходимость полного заполнения пространства элементарными ячейками путем переноса их на вектора трансляции накладывает ограничения на возможные соотношения между параметрами ячеек. Все возможные в кристаллах элементарные ячейки могут быть разделены на 6 больших групп (сингоний):

кубическую ( $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ );

тетрагональную ( $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ );

гексагональную ( $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ );

орторомбическую ( $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ );

моноклинную ( $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ );

триклинную ( $a \neq b \neq c, \alpha \neq \gamma \neq \beta$ ).

В гексагональной сингонии часто выделяют собственно гексагональную и тригональную подсингонии, причем кристаллические решетки последней иногда представляют в ромбоэдрической установке ( $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ). Переход от параметров элементарной ячейки в ромбоэдрической (индекс  $R$ ) установке к параметрам гексагональной ячейки

(индекс  $H$ ) производится по формулам:  $a_H = 2a_R \sin \frac{\alpha_R}{2}$ ,  $c_H = a_R \sqrt{9 - 12 \sin^2 \frac{\alpha_R}{2}}$ . Кроме

трансляций направленных по ребрам элементарной ячейки, в кристаллической решетке могут присутствовать трансляции направленные к центру ячейки или ее грани (в тригональных решетках могут присутствовать дополнительные “ромбоэдрические” трансляции, делящие объемную диагональ элементарной ячейки в соотношении 1:2), с учетом этого все кристаллические решетки могут быть разделены на 14 т.н. решеток Браве (рис. 1), число же возможных наборов элементов симметрии кристаллов (групп (в алгебраическом смысле) симметрии) равно 230 (т.н. “фёдоровские” группы).

Дифракционные методы, традиционно широко используемые в химии, физике и материаловедении для исследования фазового состава, структуры и некоторых видов отклонения от идеальности кристаллических материалов, основаны на дифракции различных типов волн на периодической решетке кристалла. Выбор природы рассеиваемых кристаллом волновых пучков ограничивается возможностью достижения длин волн, меньших характерных размеров элементарных ячеек кристалла и технической возможностью их получения и проведения дифракционного эксперимента. Наибольшее распространение в исследовательской практике исследований получили дифракция на кристалле рентгеновских

лучей (как характеристического излучения ряда металлических атомов, так и синхротронного излучения), электронов и тепловых нейтронов.

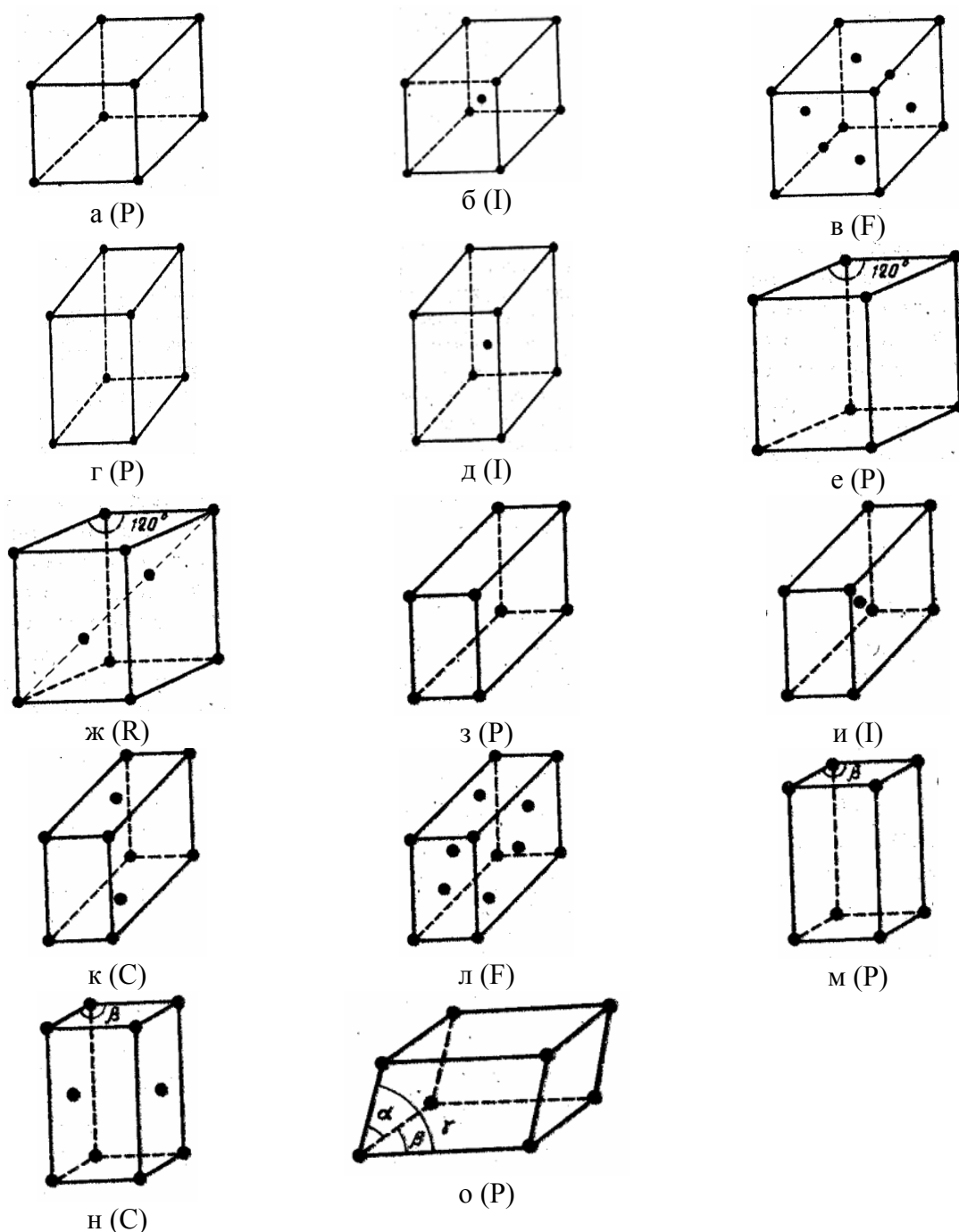


Рис. 1. Решетки Браве (а – кубическая примитивная, б – кубическая объемноцентрированная (ОЦК), в – кубическая гранецентрированная (ГЦК), г – тетрагональная примитивная, д – тетрагональная объемноцентрированная, е – гексагональная примитивная, ж – гексагональная ромбоэдрически центрированная, з – орторомбическая примитивная, и – орторомбическая объемноцентрированная, к – орторомбическая базоцентрированная, л – орторомбическая гранецентрированная, м – моноклинная примитивная, н – моноклинная базоцентрированная, о – триклинная примитивная; буквы P, I, F, R, C (A, B) являются общепринятыми обозначениями типов центровки).

При суммировании в точке расположения детектора волн, рассеянных атомами, находящимися во всех элементарных ячейках кристалла, результирующая волна получается

имеющей практически нулевую амплитуду для всех направлений рассеяния за исключением тех, в которых происходит взаимное усиление (из-за совпадения по фазе) волн, рассеянных атомами различных элементарных ячеек, а также за исключением рассеяния очень малыми ( $< 10$  нм) частицами на весьма малые углы (т.н. малоугловое рассеяние, в этом случае рассеивателей в рассматриваемом направлении также мало). Условие совпадения по фазе рассеянных волн было получено Лауэ (обозначения углов см. на рис. 2):

$$\begin{cases} a \cdot (\cos \varphi_1 - \cos \chi_1) = p \cdot \lambda \\ b \cdot (\cos \varphi_2 - \cos \chi_2) = q \cdot \lambda \\ c \cdot (\cos \varphi_3 - \cos \chi_3) = r \cdot \lambda \end{cases} \quad (4)$$

Оси  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  на рис. 2 соответствуют рядам атомов в кристалле,  $a$ ,  $b$  и  $c$  - периоды повторяемости кристалла по этим осям,  $p$ ,  $q$ ,  $r$  - целые числа, а  $\lambda$  - длина волны. Условия (4) показывают, что для наблюдения дифрагированного излучения при монохроматическом падающем пучке необходима определенная взаимная ориентация падающего пучка, кристаллографических осей исследуемого объекта и направления от кристалла на детектор излучения. Это означает, что прибор, применяемый для исследования монокристаллов должен иметь как минимум три геометрические степени свободы, однако для удобства проведения эксперимента чаще применяют приборы с четырьмя степенями свободы.

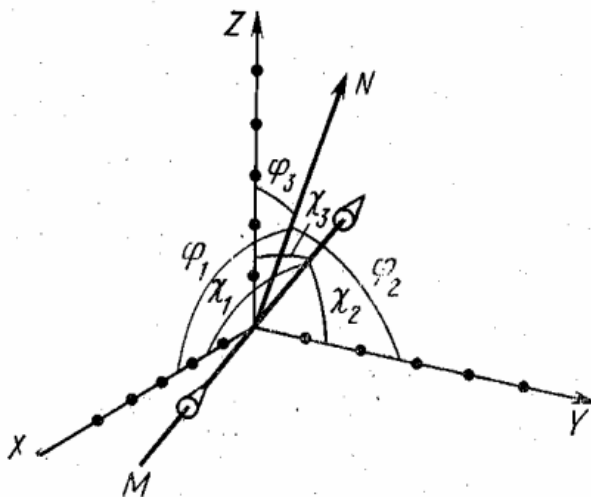


Рис. 2. Дифракция на трехмерной системе атомов (к условиям Лауэ). М – падающие лучи, N – отраженные.

Можно привести и другой (более простой) способ описания дифракционной картины, использующий только одну геометрическую характеристику - угол между падающим и отраженным лучами. Кристалл при этом рассматривается как набор атомных плоскостей, от которых падающий луч отражается с соблюдением равенства углов падения и отражения

(рис. 3), несложный вывод позволяет для геометрии дифрагированного луча получить уравнение Брегга - Вульфа:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (5)$$

где  $d_{hkl}$  - расстояние (деленное на целое число  $n$  (порядок рассеяния), являющееся общим множителем чисел  $h, k, l$ ) между параллельными атомными плоскостями с индексами Миллера  $h, k$  и  $l$  (однозначно определяемое симметрией и размерами элементарной ячейки),  $\theta_{hkl}$  - угол между падающим лучом и нормалью к плоскостям (1/2 угла между падающим и отраженным лучами). Уравнение (5) не дает полного описания геометрии съемки в случае монокристаллов, однако если объектом является мелкий порошок, для которого можно считать реализующимся набор всех возможных ориентаций частиц, уравнение (5) дает полное описание геометрии рассеяния.

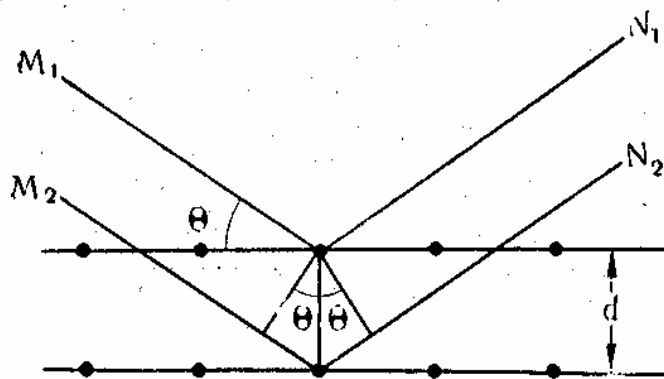


Рис. 3. К выводу уравнения Брегга – Вульфа (7.2). М – падающие лучи, N – отраженные.

Более общее описание дифракции на кристаллической решетке может быть получено из векторного рассмотрения пучков излучения и решетки. Обозначим падающий луч вектором  $\vec{S}_0$  с длиной  $2\pi/\lambda$ , отраженный - вектором  $\vec{S}$  той же длины. Обобщая уравнение (5) и учитывая определение обратной решетки можно получить соотношение

$$\vec{S} - \vec{S}_0 = \vec{H}_{hkl}, \quad (6)$$

называемое интерференционным уравнением.  $\vec{H}_{hkl}$  здесь - вектор обратной решетки с индексами Миллера  $h, k, l$ . Переходя к соответствующим осям, из (6) нетрудно получить уравнения (4). Описание дифракции с помощью уравнения (6) можно сделать более наглядным, введя вспомогательное построение, называемое сферой Эвальда (рис. 4). Это сфера с радиусом  $2\pi/\lambda$  и центром в начале вектора  $\vec{S}_0$ . Выполнению условия (6) соответствует случай нахождения на сфере начала координат и конца одного из векторов

( $\vec{H}_{hkl}$ ) обратной решетки (центр сферы с этими точками соединяют вектора  $\vec{S}_0$  и  $\vec{S}$  соответственно).

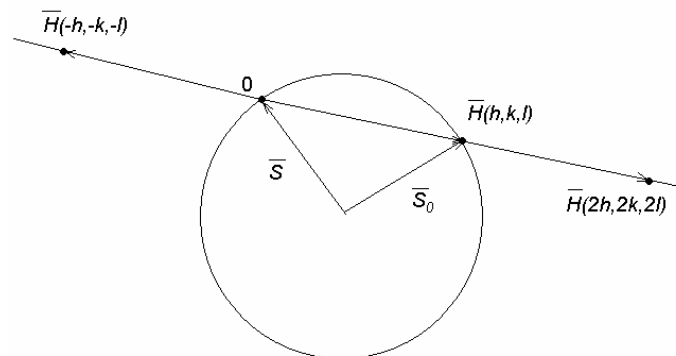


Рис. 4. К построению сферы Эвальда.

Таким образом, можно сказать, что направление дифрагированных лучей позволяет определить размеры элементарной ячейки и ее симметрию (в случае исследования монокристалла с варьированием по трем или четырем степеням свободы - однозначно, в случае исследования порошка с одной степенью свободы однозначности удастся добиться не во всех случаях).

Профиль (ширина) дифракционного максимума определяется (кроме характеристик аппаратуры) степенью дефектности кристалла - размерами малых областей, в которых кристалл может считаться идеальным (области когерентного рассеяния, ОКР) и микронапряжениями (т.е. такими отклонениями от среднего значения межплоскостного расстояния от среднего значения, усреднение которых по наблюдаемой детектором освещенной падающим лучом части образца дает 0).

Интенсивность дифрагированных лучей определяется наложением волн, рассеянных различными атомами одной элементарной ячейки и, таким образом, несет информацию о кристаллической структуре объекта (расположении атомов в элементарной ячейке). В общем случае интенсивность дифрагированного луча может быть записана как

$$I(\theta) = A(\theta) \cdot \left| \sum_j \sigma_j(H_{hkl}) \cdot \exp(i2\pi \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)) \right|^2, \quad (7)$$

где  $A(\theta)$  - угловая функция прибора,  $j$  - номер атома в элементарной ячейке,  $x_j, y_j, z_j$  - его относительные координаты,  $\sigma_j(H_{hkl})$  - сечение рассеяния излучения  $j$ -м атомом в направлении, соответствующем вектору обратной решетки  $H_{hkl}$ , которое определяется типом

дифрагирующего излучения. Для определения структуры кристаллических твердых тел обычно применяют съемку монокристаллов в связи большим количеством получаемой при этом геометрической информации, в то время как съемку поликристаллических образцов применяется для определения их фазового состава, параметров элементарной ячейки и уточнения кристаллической структуры (из-за большего углового разрешения, достижимого при одномерном сканировании).

#### **Контрольные вопросы:**

1. Чему в кубическом кристалле равен угол между направлениями  $[111]$  и  $[102]$ ?
2. Выведите формулы для пересчета параметров элементарной ячейки одного и того же кристалла из гексагональной установки в ромбоэдрическую.

#### **Задание для самостоятельного изучения:**

Что представляет из себя обратная кристаллическая решетка в случае прямой решетки а) примитивной кубической; б) ОЦК; в) ГЦК?

#### **Дополнительная литература:**

1. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М., МИСиС, 1994.
2. Л.М. Ковба. Рентгенография в неорганической химии. М., МГУ, 1991.
3. М.А. Порай - Кошиц. Основы структурного анализа химических соединений. М., ВШ, 1989.



## 2. Особенности рентгеновской дифракции.

Из упомянутых выше дифракционных методов, наиболее распространенным (в первую очередь из-за своей доступности) является дифракция характеристического рентгеновского излучения. Для получения такого излучения используются различные типы рентгеновских трубок, в которых разогнанные до энергий порядка 40 кэВ электроны бомбардируют мишени (аноды) из различных металлов (наиболее распространены аноды из Cu, Co, Fe, Cr и Mo), приводя к появлению спектров, подобных приведенному на рис. 5.

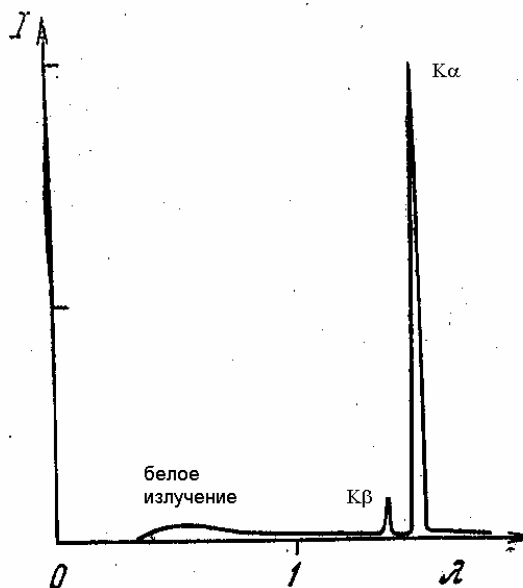


Рис. 5. Высокоэнергетическая часть рентгеновского спектра испускания.

Эти спектры характеризуются наличием непрерывного (“белого”) излучения, возникающего при торможении высокоэнергетических электронов и набора интенсивных линий соответствующих электронным переходам при релаксации возбуждений, вызванных взаимодействием падающих высокоэнергетических электронов с электронными оболочками атомов. Обычно для рентгеновской дифракции используют  $K_{\alpha}$  ( $K_{\alpha 2}$  и  $K_{\alpha 1}$ ) излучение (связанное с переходом электрона с  $2p_{1/2}$  и  $2p_{3/2}$  оболочек соответственно на  $1s$  оболочку атома анодного материала). “Белое” излучение при использовании для регистрации излучения сцинтилляционных или газоразрядных пропорциональных счетчиков отфильтровывается электронным анализатором амплитуды (дискриминатором), а  $K_{\beta}$  излучение (вызванное переходом на  $1s$  оболочку электронов с  $3p$  оболочки) поглощается специально подобранным фильтром, материал которого, в силу положения края поглощения рентгеновского излучения, сильно поглощает  $K_{\beta}$  излучение и слабо -  $K_{\alpha}$ .  $K_{\alpha 2}$  и  $K_{\alpha 1}$  излучение в ряде случаев разделяют, используя отражение от фокусирующего кристалла - монохроматора, но часто регистрируют совместно,

рассчитывая эффективную длину волны “среднего излучения” по формуле  $\lambda_{K\alpha p} = \frac{2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}}{3}$ . Завершая обсуждение методов генерации характеристического излучения для дифракционных исследований, целесообразно заметить, что исследование материалов, содержащих ряд элементов, с применением того или иного характеристического излучения может быть затруднено возбуждением флуоресцентного рентгеновского излучения, которое, накладываясь на дифракционную картину, увеличивает уровень фона и, следовательно, шум (поскольку генерация характеристического излучения подчиняется статистике Пуассона). Некоторые характеристики наиболее употребляемых анодных материалов (длины волн К излучения, материалы фильтров и сильнофлуоресцирующие элементы) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые сравнительные характеристики материалов анодов рентгеновских трубок.

Материал анода	Длины волн К - излучения (А)			Материал β - фильтра	Флуоресцирую- щие элементы
	α <sub>1</sub>	α <sub>2</sub>	β		
Cu	1.54051	1.54433	1.39217	Ni	Fe, Co, Sm - Gd
Co	1.78892	1.79278	1.62075	Fe	Cr, Mn, La - Sm
Fe	1.93597	1.93991	1.75653	Mn	V, Cr, Ba - Nd
Cr	2.28962	2.29351	2.08480	V	Ti, I - Ba
Mo	0.70926	0.71354	0.63225	Zr	Sr, Y

Рентгенодифракционный эксперимент может проводиться с использованием различной геометрии (как с прохождением излучения через образец, так и с его отражением) и с различными видами детекторов дифрагированного излучения (фотопленки, различных счетчиков импульсов - газоразрядных, сцинтилляционных и т.д.).

Для анализа структуры кристаллических тел рентгенодифракционный анализ в настоящий момент является основным экспериментальным методом благодаря своим высоким разрешающей способности, точности измерения интенсивностей и доступности. В то же время, ряд задач (особенно связанных с исследованием малых эффектов рассеяния) требует значительного повышения интенсивности падающего на образец рентгеновского излучения. Особенно это касается методик, использующих полихроматическое излучение. Для решения подобных задач исследователям приходится использовать не характеристическое рентгеновское излучение, а синхротронное - высокоэнергетическую часть электромагнитного излучения движущихся по окружности электронов с энергиями до нескольких ГэВ. Такие исследования требуют наличия больших установок (ускорителей электронов или синхротронов) и, будучи гораздо менее

доступными, чем использование характеристического излучения, проводятся лишь в крупных научных центрах (хотя число таких центров и в мире и в России в последнее время быстро увеличивается). Преимущественно на синхротронном излучении сейчас проводятся структурные исследования сложных биологических кристаллов (например, белков).

#### **Контрольные вопросы:**

1. Чему равно минимальное межплоскостное расстояние, соответствующее условиям дифракции, при использовании излучений  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\text{CoK}_\alpha$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ ?
2. Какие изменения (с "переходом количества в качество") в построении Эвальда Вы можете ожидать при переходе от дифракции  $\text{CuK}_\alpha$  рентгеновского излучения к дифракции 200 кэВ электронов с длиной волны  $0.025 \text{ \AA}$ ?

#### **Задание для самостоятельного изучения:**

При рентгенодифракционном исследовании (без применения кристаллов - монохроматоров) каких практически важных классов материалов использование  $\text{CuK}_\alpha$  или  $\text{CoK}_\alpha$  излучения имеет заметные преимущества одно перед другим?

#### **Дополнительная литература:**

1. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М., МИСиС, 1994.
2. Л.М. Ковба. Рентгенография в неорганической химии. М., МГУ, 1991.
3. М.А. Порай - Кошиц. Основы структурного анализа химических соединений. М., ВШ, 1989.

## Фазовый анализ

Поскольку, как уже говорилось выше, положение дифракционных линий характеризует геометрию элементарной ячейки, а их интенсивность - расположение в ней атомов, совокупность этих данных может рассматриваться как “рентгенографический паспорт” кристаллической фазы, а анализ присутствия в образце тех или иных фаз может быть сведен к сравнению экспериментальной дифрактограммы с эталонными, имеющимися в некоторой базе данных. Наиболее полной и регулярно пополняемой из них до недавнего времени являлась база дифракционных стандартов PDF2 ICDD (ранее - PDF JCPDS, еще ранее - ASTM), содержащая информацию о почти сотне тысяч неорганических и органических кристаллических фаз. Карточки базы, например рис. 6, (обновляемые по мере проведения более прецизионных съемок<sup>1</sup>) содержат информацию о химическом составе вещества, размерах и симметрии элементарной ячейки кристалла, условиях съемки и получения вещества, некоторых его физических свойствах (оптических, температурах фазовых переходов и т.д.), степени достоверности данных (“\*” - высокая, “i” - средняя, “O” - низкая, “C” - расчетные данные) и положении дифракционных максимумов в координатах межплоскостное расстояние ( $d$ ) - интенсивность ( $I$ ) в процентах от максимальной, а также соответствующие значения  $h$ ,  $k$ ,  $l$ . Обязательными (присутствующими во всех карточках) являются название, химический состав, указатель достоверности и положения максимумов в координатах  $d - I$ .

Фазовый анализ ранее, когда база распространялась в печатном виде, проводился с использованием специального указателя (ключа Ханавальта) в котором карточки были отсортированы по положениям сначала максимальной линии, а затем - двух следующих по интенсивности. Схема проведения анализа при этом была следующей: в экспериментальной дифрактограмме находилась линия максимальной интенсивности и составлялись ее комбинации со всеми парами интенсивных (а часто - и средних по интенсивности) линий; по ключу Ханавальта находились номера карточек базы, удовлетворительно описывающих эти тройки линий; по полным карточкам анализировалась возможность присутствия соответствующих фаз в исследуемом образце. Если наличие той или иной фазы можно было считать достоверно установленным, соответствующие ей данные вычитались из полученных экспериментально, а оставшиеся линии анализировались по тому же алгоритму. Сейчас распространение базы происходит

---

<sup>1</sup> развиваемая сейчас база PDF4 ICDD включает в себя записи базы PDF2 ICDD, но пополняется дифрактограммами, рассчитанными по структурным данным

преимущественно в электронном виде, и поиск производится с использованием различных алгоритмов автоматизации, в целом схожих с описанным выше алгоритмом ручного анализа по ключу Ханавальта.

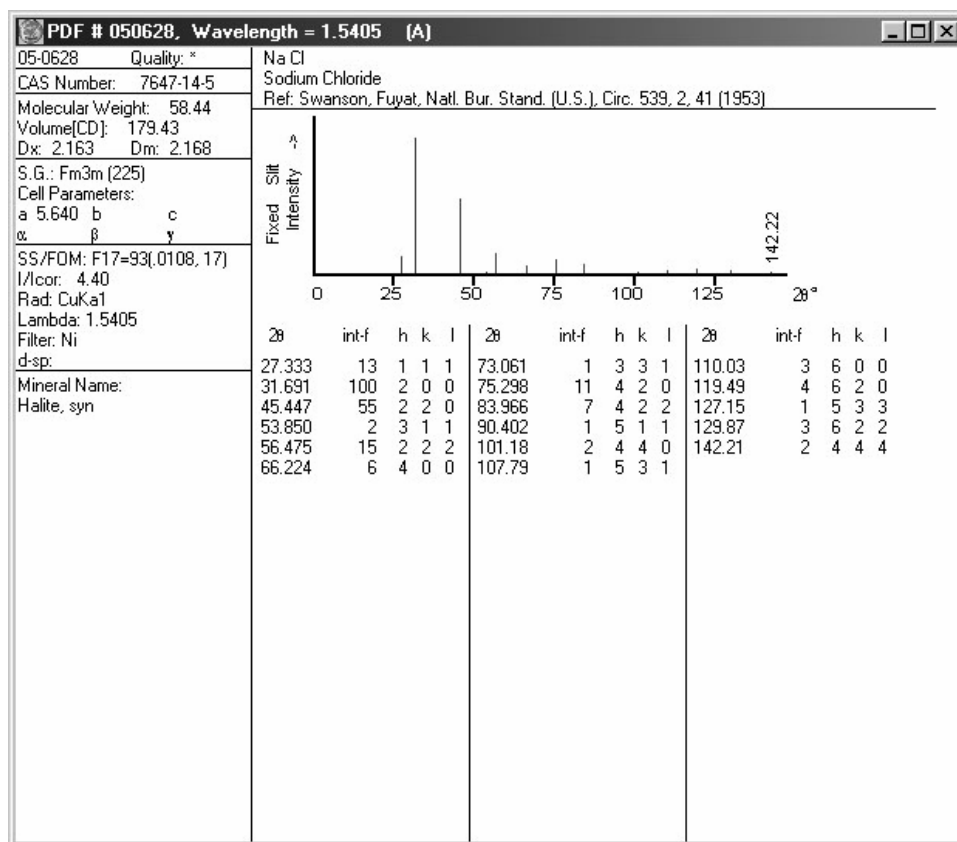


Рис. 6. Пример карточки PDF2 ICDD.

При этом для ускорения поиска на первой стадии часто используется поисковый файл, содержащий номера карточек, сгруппированные по интервалам округленных до целых чисел значений  $H = 1000/d$ , где  $d$  (в Å) - положение одной из 3-х (иногда - больше) наиболее интенсивных линий (т.н. инвертированный поисковый файл). Дальнейший отбор среди выбранных на первом этапе карточек проводится по соответствию экспериментальным данным остальных линий, указанных в карточке, линии считаются соответствующими, если приведенное в карточке значение попадает в интервал заданной пользователем ошибки измерения около экспериментально измеренных (с требованием соответствия экспериментальным всех сильных табличных линий), а сравнение вероятности нахождения соответствующих фаз в исследуемом материале (выражаемое через параметр FOM (англ. "figure of merit" - цифра достоверности)) - по расхождениям значений  $I$  и  $H$  в табличных и экспериментальных данных (иногда - с учетом весовых множителей, связанных, например с интенсивностью линий или частоте нахождения в

базе линий с близкими значениями  $d(H)$ ), а также числу табличных линий не соотнесенных с экспериментальными:

$$FOM = \frac{n_{совп.}}{n_{станд.}} \cdot \left( 1 - \frac{\sum_{j=1}^{n_{совп.}} \omega_j |H_j^{станд.} - H_j^{эсп.}|}{\Delta H \cdot n_{совп.}} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\sum_{j=1}^{n_{совп.}} \nu_j |\lg I_j^{станд.} - \lg I_j^{эсп.}|}{\sum_{j=1}^{n_{совп.}} \nu_j \lg I_j^{станд.}} \right), \quad (8)$$

Здесь  $n_{совп.}$  - число табличных линий, соотнесенных с экспериментальной дифрактограммой,  $n_{станд.}$  - общее число табличных линий,  $H_j^{эсп.}, I_j^{эсп.}, H_j^{станд.}, I_j^{станд.}$  - положения и интенсивности соотнесенных экспериментальных и табличных линий,  $\Delta H$  - заданная пользователем погрешность определения экспериментальных линий,  $\omega_j$  и  $\nu_j$  - весовые множители для  $j$ -й линии. В автоматическом режиме проводится отбор по критическому значению отношения  $n_{совп.}/n_{станд.}$  и (затем, иногда) по критическому значению FOM. Окончательный отбор из найденных фаз производит исследователь в ручном или полуавтоматическом (сравнивая штрих-диаграммы) режиме. Так исследователем задаются такие условия поиска, как ошибка измерения положения линий, критическая доля (иногда - количество) отсутствующих на экспериментальной дифрактограмме табличных линий и максимальная интенсивность таких линий, в некоторых случаях - критическое значение FOM и другие необходимые параметры.

При использовании описанного алгоритма из-за существования большого числа структурно подобных соединений в результате автоматического поиска по базе данных часто не удастся получить однозначный ответ о фазовом составе исследуемого образца без какой-либо дополнительной к рентгенодифракционным данным предварительной информации о нем. Поэтому кроме упомянутых выше параметров поиска исследователю перед началом поиска часто требуется задать уточняющую информацию об образце, например, его органическую или неорганическую природу, элементный состав (обычно задаются списки элементов, присутствующих во всех возможных фазах, элементов, которые не могут находиться в исследуемом образце, а иногда - элементов, из которых найденных фазах должен присутствовать хотя бы один), возможность использования специализированных выборок из общей базы (минералы, цементы, металлы и сплавы, фармацевтические препараты и др.).

При одновременном нахождении в образце нескольких кристаллических фаз (например  $A$  и  $B$ ) относительные интенсивности относящихся к ним линий пропорциональны объемным долям каждой фазы ( $c_A$  и  $c_B$ )  $\frac{I_A}{I_B} = K \frac{c_A}{c_B}$ . Коэффициент пропорциональности  $K$  зависит от природы обеих фаз и для случая смеси

рассматриваемой фазы с корундом часто приводится в карточке PDF2 ICDD (“корундовое число”,  $I/I_{cor}$ ). При отсутствии этих данных для проведения количественного фазового анализа необходимо построение градуировочного графика или использование метода разбавления. Однако, поскольку на отношение  $I_A/I_B$  в значительной степени зависит от степени дисперсности фаз и их взаимного расположения в образце (например, обволакивания одной фазы другой) при построении градуировочного графика желательно использовать чистые фазы микроструктурно близкие к находящимся в исследуемом образце, но и в этом случае точность количественного анализа часто оказывается невысокой.

*Пример решения типичной задачи при проведении эксперимента:*

Используя какую-либо программу автоматического фазового анализа (например, входящую в пакет WinXpow (STOE, Германия)) определить фазовый состав двух- или трехфазного образца по рентгенодифрактометрическим данным.

*Ход выполнения работы:*

- получить дифрактограмму образца (см. приложение), при необходимости перевести ее в формат используемой программы анализа;
- используя программу предварительной обработки данных (для WinXpow – Graphics), провести в полуавтоматическом режиме вычитание фона и обнаружение пиков;
- в программе фазового анализа задать условия поиска (окно по  $2\theta$ , условия предварительного отбора, условия на интенсивность и количество отсутствующих на экспериментальной дифрактограмме линий стандарта, ...);
- в полуавтоматическом режиме провести сравнение результатов поиска с экспериментальными данными и сделайте вывод о фазовом составе образца.

**Контрольные вопросы:**

1. Какие факторы могут приводить к отличию количественного состава образца, определенного методом количественного РФА по корундовым числам от действительного его значения? Какова физическая природа действия этих факторов?
2. За счет каких параметров рентгенодифракционного эксперимента (напряжение и ток трубки, скорость съемки, шаг углового перемещения при регистрации интенсивности и т.д.) можно повысить чувствительность качественного РФА?
3. В чем состоят преимущества при использовании в автоматическом РФА инвертированного поискового файла?
4. Какие соображения могут быть использованы при задании окна просмотра положений

дифракционных максимумов при автоматическом РФА?

**Задание для самостоятельного изучения:**

При проведении полуавтоматического РФА используется программа, осуществляющая выборку из базы ICDD по признаку элементного состава, причем все элементы подразделяются на 4 группы: А) элементы, присутствующие в каждой из найденных фаз; Б) группа элементов, хотя бы один из которых присутствует в каждой из найденных фаз; В) элементы, отсутствующие во всех найденных фазах; Г) элементы, которые могут в любой из найденных фаз как присутствовать, так и отсутствовать. Может быть выполнено несколько поисковых запросов и найдено пересечение (логическое И) или объединение (логическое ИЛИ) полученных по ним множеств дифрактограмм фаз. Предложите формулировку (распределение элементов по упомянутым четырем группам) запроса (или их последовательности) при анализе мелкодисперсного осадка, полученного при взаимодействии водных растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  при  $\text{pH}=7$ .

**Дополнительная литература:**

1. Л.М. Ковба. Рентгенография в неорганической химии. М., МГУ, 1991.
2. М.С. Нахмансон, В.Г. Фекличев. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами. Л., "Машиностроение", 1990.
3. Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.



#### 4. Уточнение структуры кристаллов.

Возникающие в материаловедческой работе рентгеноструктурные задачи, как правило, связаны с уточнением параметров уже известной кристаллической структуры, например, при анализе образования твердых растворов на основе образующих материал фаз в условиях его получения/эксплуатации или при анализе количества точечных дефектов. Поэтому в данном пособии не будут рассматриваться методы исследования неизвестной структуры новосинтезированных химических соединений, а интересующиеся могут обратиться к другим учебникам и монографиям, например, к книге Л.М. Ковбы, указанной в списке дополнительной литературы. Задача уточнения кристаллического строения вещества при его малой модификации относительно состояния с уже известной структурой может включать в себя уточнение параметров элементарной ячейки по положениям дифракционных максимумов и уточнение расположения атомов (включая образование заметных количеств точечных дефектов) с использованием и положений, и интенсивностей упомянутых максимумов.

Уточнение параметров элементарной ячейки производится методом наименьших квадратов после индиферирования всех линий на дифрактограмме, относящихся к рассматриваемой фазе. Из уравнения (3) следует, что длина вектора обратной решетки (однозначно связанная с межплоскостным расстоянием) может быть выражена как:

$$H_{hkl}^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2hla^*c^* \cos \beta^*, \quad (9)$$

где звездочкой отмечены параметры элементарной ячейки обратной решетки. Выражение (9) можно переписать

$$Q_{hkl} \equiv \frac{1}{d_{hkl}^2} = A \cdot h^2 + B \cdot k^2 + C \cdot l^2 + D \cdot hk + E \cdot kl + F \cdot hl. \quad (10)$$

Целью расчета является нахождение коэффициентов  $A - F$  (а по ним - параметров элементарной ячейки), соответствующих минимальному значению суммы (по всем проиндиферированным линиям) разностей ( $\varepsilon$ ) рассчитанных и экспериментальных величин  $Q_{hkl}$ :

$$\varepsilon = \sum_i \left( A \cdot h_i^2 + B \cdot k_i^2 + C \cdot l_i^2 + D \cdot h_i k_i + E \cdot k_i l_i + F \cdot h_i l_i - Q_i^{\text{эксн}} \right)^2. \quad (11)$$

Условие минимума  $\varepsilon$  соответствует равенству нулю производных  $\partial \varepsilon / \partial A$ ,  $\partial \varepsilon / \partial B$ ,  $\partial \varepsilon / \partial C$ ,  $\partial \varepsilon / \partial D$ ,  $\partial \varepsilon / \partial E$  и  $\partial \varepsilon / \partial F$ , что дает систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} A \sum h^4 + B \sum h^2 k^2 + C \sum h^2 l^2 + D \sum h^3 k + E \sum h^2 kl + F \sum h^3 l = \sum Q_{hkl}^{эксн.} h^2 \\ A \sum h^2 k^2 + B \sum k^4 + C \sum k^2 l^2 + D \sum hk^3 + E \sum k^3 l + F \sum k^2 hl = \sum Q_{hkl}^{эксн.} k^2 \\ A \sum h^2 l^2 + B \sum k^2 l^2 + C \sum l^4 + D \sum hkl^2 + E \sum kl^3 + F \sum hl^3 = \sum Q_{hkl}^{эксн.} l^2 \\ A \sum h^3 k + B \sum hk^3 + C \sum hkl^2 + D \sum h^2 k^2 + E \sum hk^2 l + F \sum h^2 kl = \sum Q_{hkl}^{эксн.} hk \\ A \sum h^2 kl + B \sum k^3 l + C \sum kl^3 + D \sum hk^2 l + E \sum k^2 l^2 + F \sum hkl^3 = \sum Q_{hkl}^{эксн.} kl \\ A \sum h^3 l + B \sum hk^2 l + C \sum hl^3 + D \sum h^2 kl + E \sum hkl^2 + F \sum h^2 l^2 = \sum Q_{hkl}^{эксн.} hl \end{array} \right. \quad (12)$$

Дисперсия  $Q$  рассчитывается из значения  $\varepsilon$ , соответствующего определенным по уравнениям (12) параметрам  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  и  $F$ :  $\sigma_Q = \sqrt{\varepsilon/n}$ , где  $n$  - число проиндцированных линий, а из  $\sigma_Q$  с использованием (12) рассчитываются дисперсии параметров элементарной ячейки.

Поскольку даже для триклинной сингонии уточнение параметров элементарной ячейки сводится к решению системы 6-и линейных уравнений, требования к производительности ЭВМ при решении данной задачи минимальны. В то же время, полученные в эксперименте значения  $Q$  почти всегда содержат некоторые систематические ошибки, для аналитического исправления которых необходима модификация уравнения (11), соответствующая условиям съемки, однако на практике чаще применяется съемка образца, перемешанного с внутренним стандартом - веществом, положение дифракционных линий которого известно с высокой точностью (часто используются высокочистые Si или Ge). При этом для получения исправленных значений  $d$  исследуемого вещества почти всегда достаточно построения линейной регрессии в координатах дифракционных углов.

Описанная схема уточнения параметров элементарной ячейки дает правильные результаты только при правильном индцировании линий экспериментальной дифрактограммы. Это индцирование не представляет трудности в случае изоструктурности исследуемой фазы (параметры которой уточняются) и некоторой фазы с известной кристаллической структурой, но отличающейся размерами элементарной ячейки. Если это отличие связано с образованием твердого раствора, его концентрация может быть оценена по правилам Вегарда (линейная зависимость параметров элементарной ячейки от концентрации) или Ретгерса (линейная концентрационная зависимость объема ячейки), хотя выполнение этих правил для каждой конкретной химической системы требует подтверждения исследованием ряда твердых растворов с известными концентрациями (для многих систем такие данные доступны в литературе, как оригинальной, так и справочной, включая базу данных PDF4 ICDD). Автоматическое индцирование экспериментальной дифрактограммы в этом случае проводится по заданным исследователем приближенным значениям параметров элементарной ячейки

(например, рассчитанным по нескольким экспериментально полученным линиям), решетке Браве и максимально допустимой ошибке по  $Q$  путем перебора значений  $h$ ,  $k$  и  $l$ , расчета по ним  $Q$  и сравнения с  $Q^{\text{эсп}}$ . Если в программе предусмотрено только указание сингонии, экспериментатор должен проверить (и, при необходимости, исправить) результаты автоматического индирования для соответствия их систематическим погасаниям, связанным с наличием дополнительных (центрующих) трансляций. Наличие таких погасаний прямо вытекает из формулы (7) для тех случаев, когда излучение, рассеянное на атомах, сдвинутых друг относительно друга на центрующую трансляцию, находится в противофазе и гасится. Так, на дифрактограммах соединений с базо- и гранецентрированной решетками присутствуют только линии с четной суммой соответствующих пар индексов, в случае объемцентрированной решетки - линии с четной суммой  $h + k + l$ , в случае ромбоэдрически центрированной гексагональной - удовлетворяющие условию:  $-h + k + l = 3N$ . Дополнительные погасания могут соответствовать также винтовым осям и плоскостям скользящего отражения. Участие экспериментатора в процессе автоматического индирования экспериментальной дифрактограммы требуется и в для контроля индирования близкорасположенных линий: очевидно, что если случай приписания программой одной линии разных наборов ( $hkl$ ) физически осмыслен и может соответствовать случайному совпадению положений нескольких различных линий, то приписание одного и того же набора ( $hkl$ ) различным близкорасположенным линиям смысла не имеет и должно быть исправлено вручную.

Несколько более сложным оказывается индирование экспериментальной дифрактограммы в случае вызванного изменением элементного состава или дефектности изменения симметрии исследуемого вещества по сравнению с используемым в качестве стандарта. В этом случае на дифрактограмме исследуемого вещества линии стандарта будет соответствовать несколько близкорасположенных (при малом искажении структуры) линий при понижении симметрии по сравнению со стандартом и наоборот, нескольким линиям стандарта будет соответствовать одна линия исследуемого вещества при снятии малого искажения высокосимметричной структуры. Такое расщепление или слияние линий происходит из-за изменения факторов повторяемости, обусловленных симметрией решетки. Так, например, линия (100) кубической примитивной решетки при тетрагональном искажении переходит в пару линий (100) и (001), а при орторомбическом, моноклинном и триклинном искажениях - в тройку линий (100), (010) и (001) (при условии сохранения примитивности решетки). Линия (110) той же кубической примитивной решетки при тех же типах искажений перейдет в линии (110) и (101) тетрагональной; (110), (101) и (011) орторомбической; (110), (011), (10-1) и (101)

моноклинной; (1-10), (110), (01-1), (011), (10-1) и (101) триклинной решеток. Переход от векторов  $\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0$  исходной решетки к векторам  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  измененной решетки происходит в соответствии с уравнениями

$$\mathbf{a} = m_{11}\mathbf{a}_0 + m_{12}\mathbf{b}_0 + m_{13}\mathbf{c}_0;$$

$$\mathbf{b} = m_{21}\mathbf{a}_0 + m_{22}\mathbf{b}_0 + m_{23}\mathbf{c}_0;$$

$$\mathbf{c} = m_{31}\mathbf{a}_0 + m_{32}\mathbf{b}_0 + m_{33}\mathbf{c}_0;$$

аналогично можно записать для индексов  $(h_0k_0l_0)$  и  $(hkl)$  соответствующих плоскостей:

$$h = m_{11}h_0 + m_{12}k_0 + m_{13}l_0;$$

$$k = m_{21}h_0 + m_{22}k_0 + m_{23}l_0;$$

$$l = m_{31}h_0 + m_{32}k_0 + m_{33}l_0;$$

или, сокращенно:

$$\begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{vmatrix} \equiv A \times \begin{vmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{vmatrix}. \quad (13)$$

Для искажений с сохранением типа центровки матрица перехода  $A = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$ , в другом

случае вид матрицы будет другим, причем значения коэффициентов  $m_{ij}$  могут быть и дробными. Уравнение (13) при этом будет давать дробные значения  $h, k, l$ , что соответствует присутствию двух линий с ближайшими целыми значениями индексов (например, для 1/2 это 0 и 1). Матрицы перехода для различных типов искажений можно найти в справочной литературе (например, справочнике Л.И. Миркина или упоминавшемся уже учебнике Л.М. Ковбы).

В качестве примера можно рассмотреть структуры твердых растворов на основе сверхпроводящего сложного оксида  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , решетка которого приближенно может быть описана как тетрагональная объемноцентрированная. Наличие в этом соединении несоразмерной структурной модуляции, направленной по диагонали квадратной грани тетрагональной ячейки, заставляет описывать эту структуру как орторомбическую базоцентрированную (с  $a \approx b$ , различие между этими параметрами может быть увеличено, например, частичным замещением Ca и/или Sr на РЗЭ) матрица

перехода в этом случае  $A = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$ , частичное замещение в этом соединении Bi на Pb

приводит к моноклинному искажению с сохранением типа центровки (относительно орторомбической решетки).

В ряде случаев важные для функциональных свойств материала структурные изменения не сопровождаются значимыми изменениями параметров и симметрии элементарной ячейки кристалла, или же наблюдаемые изменения этих параметров трудно соотнести с их структурными причинами. Часто при этом требуемая информация может быть получена из анализа не только положений, но и интенсивностей дифракционных линий, связанных с положениями атомов в элементарной ячейке соотношением (7), которое в случае рентгеновской дифракционной картины, регистрируемой на отражение принимает вид

$$I(\theta) = K \cdot I_0 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot p \cdot \left| \sum_j f_j(\sin \theta / \lambda) \cdot \exp\left(2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)\right) \right|^2, \quad (14)$$

где суммирование, как и в (7), ведется по всем атомам элементарной ячейки,  $K$  - константа,  $I_0$  - интенсивность падающего излучения,  $p$  - фактор повторяемости,  $f_j$  - атомная функция рассеяния, рассчитываемая из электронного строения атома и приведенная в справочниках (например, Л.И. Миркина) для всех атомов и широкого интервала значений  $(\sin \theta)/\lambda$ . В некоторых случаях (при существовании в структуре возможности больших отклонений положений атомов от средних значений) ряд слагаемых в сумме под модулем в уравнении (14) умножается на т.н. множитель Дебая-Уэллера  $\exp\left(-\frac{8}{3}\pi^2 \bar{u}^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$ , где  $\bar{u}^2$  - среднеквадратичное отклонение положения данного атома.

Уточнение сводится к варьированию структурных параметров (положений атомов, заселенностей атомных позиций, при необходимости - параметров Дебая-Уэллера) для минимизации отличий интенсивностей, рассчитанных по (14) и измеренных в эксперименте. На практике с целью корректного описания перекрывающихся линий на дифрактограмме сейчас обычно используют метод полнопрофильного анализа (метод Ритвельда, предложенный первоначально для нейтронографии, где проблема перекрывания линий стоит намного острее). В этом случае проводится минимизация параметра  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \int_{2\theta_{\min}}^{2\theta_{\max}} \omega(2\theta) \left( I_{\text{эсп}}(2\theta) - I_{\text{фон}}(2\theta) - \sum_i I_i^{\text{лин}}(2\theta) \right)^2 d2\theta. \quad (15)$$

Здесь  $\omega(2\theta)$  - весовой множитель;  $I_{\text{фон}}$  - рассчитываемая интенсивность фона, для аппроксимации которого часто используются многочлены Лежандра, причем для удовлетворительного описания обычно достаточно 6 членов; суммирование профильных функций линий ведется по всем брегговским линиям в интервале углов  $2\theta_{\min}$  -  $2\theta_{\max}$ . Для

описания профиля линий используются функции пиков, площадь под которыми рассчитывается по (14) при необходимости - с учетом текстуры (подробнее об этом - см. в гл. 8). В качестве функций пиков можно взять функции Гаусса или Лоренца, но они в общем случае дают неудовлетворительное описание экспериментальных данных, поэтому, как правило, используется функция псевдо-Войта, являющаяся линейной комбинацией Лоренцева и Гауссова вкладов (функция Войта представляет собой свертку этих функций):

$$I^{лин}(\theta) = I_0 \left( \eta \frac{2}{\pi \cdot H_k} \left[ 1 + 4 \left( \frac{2\theta - 2\theta_0}{H_k} \right)^2 \right]^{-1} + (1 - \eta) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} H_k} \exp \left[ -4 \ln 2 \cdot \left( \frac{2\theta - 2\theta_0}{H_k} \right)^2 \right] \right) \quad , \quad (16)$$

где  $I_0$  - интегральная интенсивность линии, рассчитываемая по (14);  $2\theta_0$  - положение ее центра, рассчитываемое по (9) и (5) (параметры элементарной ячейки также варьируются);

$$\eta = 1.36603 \cdot \left( \frac{H_L}{H_k} \right) - 0.47719 \cdot \left( \frac{H_L}{H_k} \right)^2 + 0.11116 \left( \frac{H_L}{H_k} \right)^3 ;$$

$$H_k = \left( H_G^5 + 2.69269 H_G^4 H_L + 2.42843 H_G^3 H_L^2 + 4.47163 H_G^2 H_L^3 + 0.07842 H_G H_L^4 + H_L^5 \right)^{1/5} ;$$

$$H_G = \sqrt{8 \ln 2 (U \operatorname{tg}^2 \theta_0 + V \operatorname{tg} \theta_0 + W)} ; H_L = (X + X_a \cos \varphi_{hkl}) \sec \theta_0 + (Y + Y_a \cos \varphi_{hkl}) \operatorname{tg} \theta_0^1 ,$$

причем параметры  $X$ ,  $Y$ ,  $X_a$  и  $Y_a$  (которые, равно как и  $U$ ,  $V$ ,  $W$ , являются варьируемыми и одинаковыми для всех линий с кратными  $h$ ,  $k$ ,  $l$ ) связаны с конечностью размеров кристаллитов, анизотропией их формы (параметр  $\varphi_{hkl}$  равен углу между направлением, соответствующим анализируемому пику, и заданным пользователем направлением анизотропного уширения линий), и дисперсией межплоскостного расстояния ( $hkl$ ) по объему материала (подробнее об этом см. гл. 6). Программы, реализующие данный метод позволяют проводить варьирование как всех необходимых параметров, так и некоторой их части (это бывает полезно для избежания получения физически бессмысленных результатов), а также устанавливать связи между параметрами. Необходимо отметить, что как и любой метод с многомерной оптимизацией, полнопрофильный анализ дифрактограмм довольно чувствителен к близости начальных и конечных значений уточняемых параметров.

Поскольку метод полнопрофильного анализа включает в себя оптимизацию по нескольким десяткам параметров функции, заданной несколькими тысячами точек, первоначально (Ритвельд, 1967) он мог быть реализован только на больших ЭВМ, однако

<sup>1</sup> Приведенный здесь вид функции псевдо-Войта используется в программе полнопрофильного анализа дифрактограмм RIETAN (F. Izumi, "The Rietveld Method," ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993))

с прогрессом вычислительной техники сейчас даже относительно слабые машины (например, i486, 100 МГц, 16 Мбайт ОЗУ) выполняют необходимые вычисления за вполне приемлемое время (несколько минут и менее). Поэтому в настоящее время этот метод довольно часто используется и для расчета параметров элементарной ячейки кристаллов, что позволяет экспериментатору избежать потенциальных ошибок, связанных с индiciрованием и определением положений близкорасположенных и частично или полностью перекрывающихся линий.

*Пример решения типичных задач при проведении эксперимента:*

Рассчитать параметры элементарных ячеек нескольких представителей ряда твердых растворов с использованием программ использующих для автоиндiciрования только сингонию (например, Powder1 (Химический ф-т МГУ)), тип решетки Браве (Powder2 (Химический ф-т МГУ) или WinXpow (STOE, Германия) в случае использования последней из упомянутых программ определить систематическую ошибку измерения межплоскостных расстояний методом внутреннего стандарта и автоматически), а также с использованием полнопрофильного анализа (например, упоминавшейся программой RIETAN (Ф. Изуми), правила заполнения управляющего файла см. в прилагаемой к программе документации).

*Ход выполнения работы:*

- получить дифрактограмму образца с добавлением к нему внутреннего стандарта (см. приложение, образец с внутренним стандартом перемешать, но не перетирать), при необходимости перевести ее в формат используемой программы анализа;
- с использованием любой подходящей программы провести вычитание фона и определить положения дифракционных линий;
- определить линии, относящиеся к внутреннему стандарту, провести по ним прямую в координатах  $2\theta$  табличное от  $2\theta$  измеренное, используя полученные коэффициенты линейной зависимости рассчитать исправленные значения координат линий исследуемой фазы;
- провести автоматическое индiciрование (по приближенно известным значениям параметров элементарной ячейки и заданной максимальной ошибке  $Q$ ) экспериментальной дифрактограммы с использованием перечисленных программ, сравнить результаты индiciрования с учетом и без учета типа решетки Браве;
- перевести результаты индiciрования (при необходимости удалив лишнее) и рассчитать уточненные значения параметров элементарной ячейки;

- если имеющаяся программа позволяет, провести индифицирование и последующий расчет без введения поправки на положения линий внутреннего стандарта (с расчетом систематической ошибки при расчете параметров), результаты сравнить с ранее полученными;
- заполнить управляющий расчетом файл (\*.ins) программы RIETAN, провести уточнение параметров решетки, совместно с уточнением других необходимых параметров (систематической ошибки, функции фона, профиля пиков, координат атомов и т.д.), полученные параметры элементарной ячейки и ошибки их определения сравнить с ранее рассчитанными другими программами.

### Контрольные вопросы:

1. При моноклинном искажении орторомбического кристалла ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $a=b=5.4 \text{ \AA}$  и  $c=30.8 \text{ \AA}$ ) наблюдается расщепление отражения (117) на два с расстоянием (в координатах  $2\theta$ )  $0.8^\circ$  (излучение  $\text{CuK}_{\alpha\text{cp}}$ ). Определите величину угла  $\gamma$  моноклинного кристалла.
2. В чем может состоять преимущество уточнения кристаллической структуры методом полнопрофильного анализа дифрактограмм (метод Ритвельда) в сравнении с расчетом, использующим только интегральные интенсивности дифракционных максимумов?
3. Почему для более точного расчета параметров элементарной ячейки часто целесообразно использовать пики на больших дифракционных углах?
4. Сформулируйте критерии отбора результатов автоматического индифицирования по параметрам изоструктурного соединения для последующего использования в расчете параметров элементарной ячейки.

### Задание для самостоятельного изучения:

При изоморфном замещении в структуре  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (орторомбическая ячейка с параметрами  $a=b=5.4 \text{ \AA}$  и  $c=30.8 \text{ \AA}$ )  $\text{Ca}^{2+}$  с ионным радиусом  $1.14 \text{ \AA}$  на  $\text{Y}^{3+}$  с ионным радиусом  $1.04 \text{ \AA}$  наблюдается монотонное уменьшение параметра «с» при одновременном росте параметров «а» и «b». Предложите объяснение этому факту.

### Дополнительная литература:

1. Л.М. Ковба. Рентгенография в неорганической химии. М., МГУ, 1991.
2. М.А. Порай - Кошиц. Основы структурного анализа химических соединений. М., ВШ, 1989.
3. Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.



4. Л.И. Миркин. Рентгеноструктурный анализ. Индицирование рентгенограмм (Справочное руководство). М., Наука, 1981.

## Анализ несовершенств кристаллической структуры

Как уже упоминалось выше, ширины дифракционных линий могут дать информацию о таких отклонениях кристалла от идеальности, как размеры (в соответствующем рассматриваемой дифракционной линии направлении) малых (менее 100 нм) областей, в которых он может считаться идеально упорядоченным (т.н. областей когерентного рассеяния, ОКР) и отклонения от среднего значения соответствующего межплоскостного расстояния (т.н. микронапряжения), вызванные присутствием в кристалле дефектов различного рода. Численная связь первого из упомянутых факторов с шириной дифракционной линии может быть получена с использованием формул, описывающих дифракцию излучения на периодической решетке конечного размера. Расстояние между ближайшими минимумами, расположенными вокруг одного из главных максимумов в этом случае определяется числом периодов решетки, откуда, с учетом размера периода, может быть получен и ее размер. Для рассматриваемого случая дифракции рентгеновского излучения на несовершенном кристалле это дает формулу Шерера

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cdot \cos \theta_{hkl}}, \quad (17)$$

где  $\beta$  - собственная интегральная ширина линии по шкале  $2\theta$ , выраженная в радианах,  $L$  - размер ОКР в направлении нормали к плоскости  $(hkl)$ . Связь с шириной линии дисперсии межплоскостного расстояния может быть получена дифференцированием формулы Брегга - Вульфа (5) и выглядит как

$$\beta = \frac{2\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta_{hkl}. \quad (18)$$

Определение величин  $L$  и  $\Delta d/d$  для линий с различными некрatными  $h$ ,  $k$  и  $l$  позволяет анализировать анизотропию ОКР и микронапряжений в образующих материал частицах.

Экспериментально регистрируемый профиль дифракционной линии  $h(x)$  может быть представлен как свертка вкладов упомянутых физических эффектов и инструментальной функции  $g(x)$ , которая может быть зарегистрирована экспериментально как профиль дифракционной линии хорошо закристаллизованного вещества:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left( g(x-y) \int_{-\infty}^{+\infty} f_{\text{ОКР}}(y) \cdot f_{\text{мн}}(y-z) dz \right) dy = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x-y) \cdot f(y) dy, \quad (19)$$

где  $f(x)$  - собственный (физический) профиль линии,  $f_{\text{ОКР}}(x)$  и  $f_{\text{мн}}(x)$  - вклады в него, связанные с малыми размерами областей когерентного рассеяния и микронапряжениями

соответственно. Из (19) следует, что получению информации об исследуемом веществе по ширине дифракционной линии должно предшествовать получение функции  $f(x)$  по известным  $h(x)$  и  $g(x)$ , а в случае использования  $K_{\alpha\text{cp}}$  излучения - еще и выделение части линии, соответствующей  $K_{\alpha1}$  излучению. Для разделения  $K_{\alpha1}$  и  $K_{\alpha2}$  компонент среднего излучения можно использовать следующий метод (рис. 7): по положению максимума дифракционной линии на среднем излучении рассчитывается соответствующая величина  $d$ , а по ней - расстояние  $\Delta$  в шкале  $2\theta$  между линиями на  $K_{\alpha1}$  и  $K_{\alpha2}$  излучении; вычитается фон; выбирается точка  $2\theta_0$  достаточно далеко от максимума ( $2\theta_0 < 2\theta_{\text{max}}$ ), чтобы можно было полагать  $h(2\theta_0) \approx 0$ ; на отрезке  $2\theta_0 + \Delta \leq 2\theta < 2\theta_0 + 2\Delta$  строятся функции  $h_2(2\theta) = 0.5 \cdot h(2\theta - \Delta)$  и  $h_1(2\theta) = h(2\theta) - h_2(2\theta)$ ; для  $2\theta \geq 2\theta_0 + 2\Delta$  функция  $h_2(2\theta)$  считается по формуле  $h_2(2\theta) = 0.5 \cdot h_1(2\theta - \Delta)$ , а  $h_1(2\theta)$  - как и ранее ( $h_1(2\theta) = h(2\theta) - h_2(2\theta)$ ). Полученная таким образом функция  $h_1(2\theta)$  соответствует дифракционной линии на  $K_{\alpha1}$  излучении. Описанный способ имеет некоторое (небольшое) преимущество перед разделением с аппроксимацией какой-либо функцией (с заданием условий равенства ширин, равенства расстояния между центрами величине  $\Delta$  и отношения интенсивностей как 1:2) в какой-либо программе обработки данных (например Microcal Origin), заключающееся в сохранении экспериментального профиля дифракционной линии.

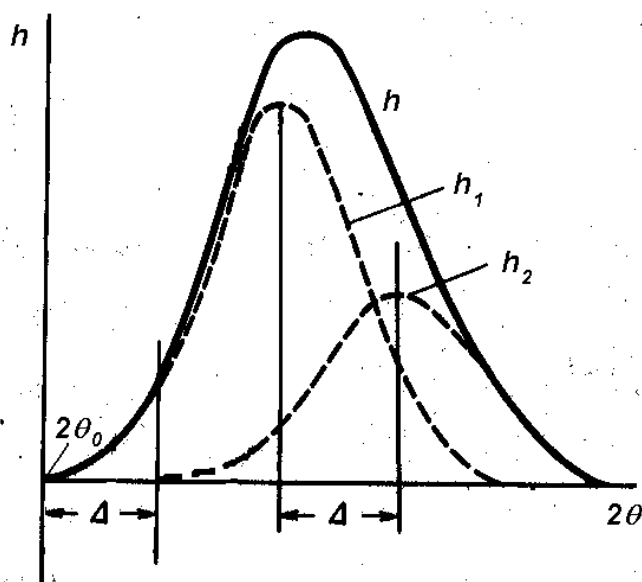


Рис. 7. Разделение дублетной линии на компоненты.

Согласно (19) для расчета собственной ширины линии ( $\beta$ ) по экспериментально определенным ширинам пиков на кривых  $h(x)$  и  $g(x)$  ( $B$  и  $b$  соответственно) необходимо знать форму профиля пика на кривой  $f(x)$ , которая изначально неизвестна. Для описания

профиля пика, соответствующего дифракционной линии, при анализе несовершенств кристаллов, как правило, используются функции Гаусса ( $\exp(-\alpha x^2)$ ), Лоренца ( $(1+\alpha x^2)^{-1}$ ) и Коши  $(1+\alpha x^2)^{-2}$  (запись первых двух функций отличается от слагаемых в (16) только обозначением коэффициентов), интегральные ширины пиков для этих функций равны  $\sqrt{\pi/\alpha}$ ,  $\pi/\sqrt{\alpha}$  и  $\pi/(2\sqrt{\alpha})$  соответственно. При некоторых комбинациях соответствия функций  $f(x)$  и  $g(x)$  упомянутым выше аналитическим профильным функциям связь между  $B$ ,  $b$  и  $\beta$  может быть выражена аналитически, как показано в табл. 2.

Таблица 2

Связь между ширинами компонентов профиля дифракционной линии для различных видов собственного и инструментального профилей.

$g(x)$	$f(x)$	$B(b, \beta)$
$\exp(-\alpha x^2)$	$\exp(-\alpha x^2)$	$B^2 = b^2 + \beta^2$
$(1+\alpha x^2)^{-1}$	$(1+\alpha x^2)^{-1}$	$B = b + \beta$
$(1+\alpha x^2)^{-1}$	$(1+\alpha x^2)^{-2}$	$\beta = 0.5B \cdot (1 - b/B + \sqrt{1 - b/B})$

Различия в угловой зависимости  $\beta_{\text{ОКР}}$  и  $\beta_{\text{мн}}$  можно использовать для определения этих величин по экспериментально установленным значениям собственной ширины дифракционных линий с кратными значениями  $h$ ,  $k$ ,  $l$ . Если собственный профиль линии описывается функцией Гаусса, для ее ширины можно записать  $\beta^2 = \left(\frac{\lambda}{L \cdot \cos \theta}\right)^2 + \left(2 \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta\right)^2$  или, что то же,  $\left(\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(2 \frac{\Delta d}{d}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 + \frac{1}{L^2}$ , т.е. линейная аппроксимация зависимости  $\left(\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}\right)^2$  от  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$  позволяет получить как размер ОКР в соответствующем направлении, так и величину  $\Delta d/d$ . Аналогично для случая Лоренцева собственного профиля линии можно записать  $\left(\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}\right) = \left(2 \frac{\Delta d}{d}\right) \cdot \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) + \frac{1}{L}$ .

Возможность практического применения приведенных в табл. 2 соотношений существенно ограничена невозможностью непосредственного получения по экспериментальным данным вида функции  $f(x)$ . Расчет этой функции по экспериментально полученным  $h(x)$  и  $g(x)$  предполагает проведение операции обратной свертки, для чего целесообразно перейти к Фурье - представлению этих функций:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left( F_n^r \cdot \cos\left(n \cdot \frac{\pi}{D} x\right) + F_n^i \cdot \sin\left(n \cdot \frac{\pi}{D} x\right) \right) \quad (20)$$

и аналогично для  $h(x)$  и  $g(x)$ . Разложение проводится в системе координат с началом отсчета в положении максимума дифракционной линии на отрезке  $[-D; D]$ , где  $D$

выбирается так, чтобы интенсивность линии в точках  $\pm D$  была близка к 0. Коэффициенты Фурье - разложения функции  $h(x)$  (для  $g(x)$  - аналогично) рассчитываются по формулам

$$H_n^r = \frac{1}{2D} \int_{-D}^D h(x) \cdot \cos\left(n \cdot \frac{\pi}{D} x\right) dx \text{ и } H_n^i = \frac{1}{2D} \int_{-D}^D h(x) \cdot \sin\left(n \cdot \frac{\pi}{D} x\right) dx. \quad \text{Из (19) следует}$$

уравнение, связывающее Фурье - коэффициенты всех трех функций:

$$H_n^r + iH_n^i = (G_n^r + iG_n^i) \cdot (F_n^r + iF_n^i), \quad (21)$$

которое позволяет получить коэффициенты разложения функции  $f(x)$ , а по ним восстановить по уравнению (20) саму эту функцию:

$$\begin{cases} F_n^r = A_n = (H_n^r \cdot G_n^r + H_n^i \cdot G_n^i) / ((G_n^r)^2 + (G_n^i)^2) \\ F_n^i = B_n = (H_n^i \cdot G_n^r - H_n^r \cdot G_n^i) / ((G_n^r)^2 + (G_n^i)^2) \end{cases} \quad (22)$$

Поскольку функции  $f(x)$ ,  $h(x)$  и  $g(x)$  можно с хорошим приближением полагать четными, то коэффициенты их разложения по синусам ( $F_n^i = B_n$ ,  $H_n^i$  и  $G_n^i$ ) будут равны нулю.

Зная коэффициенты косинус - Фурье разложения функции  $f(x)$ , можно определить размеры ОКР и характеристику микронапряжения и без восстановления самой функции по (20) с последующим использованием формул (17) и/или (18). В данном пособии формулы расчета упомянутых величин будут приведены без вывода, интересующиеся могут обратиться к книге Я.С. Уманского, приведенной в списке литературы. При  $x \equiv 4\pi \cdot \sin \theta \cdot d_0 / \lambda$  ( $d_0$  - межплоскостное расстояние для соответствующего отражения 1-го порядка), коэффициенты  $A_n$  могут быть представлены как произведение компонентов, соответствующих малым размерам ОКР и дисперсии межплоскостного расстояния:  $A_n = A_n^{\bar{6}l} \cdot A_n^{mn}$ , причем последний множитель равен  $A_n^{mn} = \cos(2\pi \cdot l \cdot Z_n)$ , где  $l$  - порядок отражения, а  $Z_n = n \cdot \Delta d / d$ . При малых величинах  $Z_n$  приближенно выполняется  $\cos(2\pi \cdot l \cdot Z_n) \approx 1 - 2\pi^2 l^2 Z_n^2 \approx \exp(-2\pi^2 l^2 Z_n^2)$ , т.е., логарифмируя, можно записать

$$\ln A_n = \ln A_n^{\bar{6}l} - 2\pi^2 l^2 Z_n^2. \quad (23)$$

Таким образом, линейная аппроксимация зависимости  $\ln A_n$  от  $l^2$  позволяет получить величины  $\Delta d / d$  и  $A_n^{\bar{6}l}$ . Если набор коэффициентов  $A_n^{\bar{6}l}$  преобразовать в непрерывную функцию от  $n$ , можно показать, что

$$(dA_n^{\bar{6}l}(n) / dn)_{n=0} = -d / L. \quad (24)$$

Как следует из (23), для разделения вкладов размеров ОКР и микронапряжений в ширину дифракционной линии с использованием коэффициентов косинус - разложения в ряд Фурье также, как и в ранее описанном методе совместного применения формул (17) и

(18), необходим анализ профилей нескольких дифракционных линий с кратными индексами  $h, k, l$ .

Заканчивая главу, посвященную анализу несовершенств кристаллической структуры по профилям дифракционных линий, необходимо особо отметить, что точность определения физических параметров материала этим методом не очень высока (как правило, не более 10%) и в большей степени определяется величиной эффекта, чем способами расчета. Максимальная чувствительность к корректности учета инструментального уширения линий наблюдается при использовании метода для исследования ОКР с размерами, близкими к пределу его применимости (около 100 нм). Часто в литературе изменение ширины дифракционной линии приводится как интегральный параметр, характеризующий дефектность кристалла в целом. Важно также помнить, что в общем случае ОКР не тождественны зернам материала, наблюдаемым, например, в микроскоп, а существенно меньше их (т.е. одно зерно, как правило, состоит из нескольких ОКР). Соответствие зерен и ОКР (т.н. однодоменные частицы) наблюдается, как правило, в случае образования материала частицами нанометрового размера.

*Пример решения типичной задачи при проведении эксперимента:*

По дифрактограмме ультрадисперсного материала (УДМ) оценить размеры областей когерентного рассеяния и дисперсии межплоскостного расстояния как с использованием Фурье - анализа профиля дифракционной линии, так и без использования.

*Ход выполнения работы:*

- получить дифрактограмму УДМ;
- с использованием базы данных дифракционных стандартов определить на экспериментально полученной дифрактограмме линии с кратными значениями  $h, k, l$  и получить их профиль с шагом не более  $0.05^\circ$ ;
- для определения инструментального профиля дифракционных линий, получить их (с шагом не более  $0.05^\circ$ ) от одного или нескольких монокристаллов (можно на  $K_\beta$  излучении), так, чтобы положения анализируемых линий исследуемого УДМ находились по возможности близко к линиям монокристаллов;
- при необходимости (в случае использования  $K_{\alpha\text{cp.}}$  излучения) получить профили анализируемых дифракционных линий на  $K_{\alpha 1}$  излучении;
- попытаться описать (после вычитания фона) профили анализируемых линий функциями Гаусса, Лоренца или Коши и определить значения собственной ширины дифракционных линий УДМ, используя табл. 2;

- используя какую – либо программу обработки данных (например, Microcal Origin), провести Фурье - разложение профилей анализируемых линий (предварительно переведя их в систему координат с началом в точке максимума пика), рассчитать коэффициенты Фурье – разложения собственного профиля линий УДМ, провести Фурье – синтез собственных профилей линий УДМ, определить значения их интегральной ширины;
- по значениям собственной ширины дифракционных линий УДМ в кратных  $h, k, l$  оценить размеры ОКР и микронапряжения в материале для этого кристаллографического направления.

### **Контрольные вопросы:**

1. Как отличить уширение дифракционных пиков, вызванное малыми размерами ОКР или микронапряжениями от случая малого искажения симметрии кристаллической решетки (при котором разрешить отдельные пики не удастся)?
2. Сколько дифракционных максимумов может быть использовано для анализа ОКР и микронапряжений в металлической меди (структура ГЦК с параметром  $A$ ) в случае а) изотропного и б) анизотропного материала (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ )?
3. В чем использование  $\text{MoK}_\alpha$  излучения может дать преимущество перед использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения при исследовании несовершенств строения простых металлов?
4. Сколько элементарных ячеек и атомов металлической меди в среднем содержится в одной ОКР, если связанная с их величиной ширина дифракционной линии (111) составляет  $0.1^\circ$ ,  $0.2^\circ$ ,  $0.5^\circ$ ,  $1^\circ$  и  $5^\circ$  (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ )?

### **Задание для самостоятельного изучения:**

Модифицируйте предложенный в лекции алгоритм разделения  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  и  $\text{CuK}_{\alpha 2}$  линий для применения ко всей экспериментально полученной дифрактограмме.

### **Дополнительная литература:**

1. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М., МИСиС, 1994.
2. Л.М. Ковба. Рентгенография в неорганической химии. М., МГУ, 1991.
3. Я.С. Уманский. Рентгенография металлов. М, Metallurgia, 1967.
4. Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.

## 6. Анализ макронапряжений в материалах.

В главе 6 обсуждались методы анализа т.н. микронапряжений в кристаллах, т.е. таких искажений периодичности расположения атомов, которые вызваны локальными причинами и при усреднении по области, освещенной источником излучения и наблюдаемой детектором, компенсируют друг друга (т.е. среднее значение этих отклонений равно 0). Однако возможны случаи, когда под действием внешней нагрузки или нагрузки, возникшей при формовании изделия, в образующих материал кристаллах возникают искажения, усреднение которых дает величину, отличную от 0 (т.н. макронапряжения, которые также можно исследовать рентгенографическими методами). Все обсуждавшиеся ранее рентгенографические исследования при съемке на отражение (т.н. геометрия Брегга - Брентано) проводились в условиях равенства угла “ $\psi$ ” между падающим лучом и нормалью к поверхности образца величине  $(90^\circ - \angle(“2\theta”)/2)$ , где “ $2\theta$ ” – угол между падающим и отраженным лучами (такая геометрия оптимальна для фокусировки луча), анализ же макронапряжений (и построение прямых полюсных фигур при исследовании текстуры, о котором будет говориться в гл. 8) требует использования некоторых дополнительных степеней свободы в геометрии съемки (рис. 8).

Напряжение  $\sigma_\varphi$  в плоскости образца, направленное вдоль проекции на эту плоскость отраженного луча, может быть выражено через компоненты  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  тензора напряжения в этой плоскости как

$$\sigma_\varphi = \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi, \quad (25)$$

где  $\varphi$  - азимутальный угол между падающим пучком и  $\sigma_1$ .

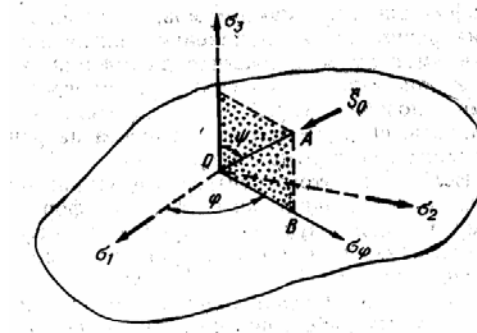


Рис. 8. Схема обозначений углов при съемке образцов для анализа макронапряжений ( $\bar{S}_0$  - падающий на образец луч).

Относительную деформацию  $\varepsilon_{\varphi,\psi}$  образца под действием приложенного напряжения можно задать следующим уравнением:

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = \Delta d/d = (1+\nu)/E \cdot \sigma_\varphi \cdot \sin^2 \psi + \varepsilon_\perp, \quad (26)$$



здесь  $\nu$  - коэффициент Пуассона,  $E$  - модуль Юнга,  $\varepsilon_{\perp}$  - деформация в направлении, перпендикулярном поверхности образца. Определив положения рассматриваемой дифракционной линии при двух различных углах  $\psi$  (т.е. при съемке на дифрактометре с вращением детектора при неизменном положении образца, соответствующем заданному углу  $\psi$ ), можно, используя (26) выразить  $\sigma_{\varphi}$ :

$$\sigma_{\varphi} = \frac{E}{1+\nu} \cdot \frac{\frac{d_{\varphi,\psi_2} - d_0}{d_0} - \frac{d_{\varphi,\psi_1} - d_0}{d_0}}{\sin^2 \psi_2 - \sin^2 \psi_1} = \frac{E}{1+\nu} \cdot \frac{1}{d_0} \cdot \frac{d_{\varphi,\psi_2} - d_{\varphi,\psi_1}}{\sin^2 \psi_2 - \sin^2 \psi_1}. \quad (27)$$

В качестве параметра  $d_0$ , который должен быть равен межплоскостному расстоянию в недеформированном кристалле, обычно берется значение  $d$  при  $\psi = 90^\circ - \angle("2\theta")/2$ , таким образом, для использования уравнения (27) необходимо определить положение дифракционной линии при двух фиксированных значениях угла  $\psi$  и в режиме  $\psi = 90^\circ - \angle("2\theta")/2$ . Большей точности определения этой величины можно достичь, измерив  $\Delta d/d$  для большего числа различных углов  $\psi$  и проведя прямую в координатах  $\Delta d/d$  от  $\sin^2 \psi$ .

Во многих случаях экспериментатору достаточно нахождения  $\sigma_{\varphi}$ , однако проведя измерения при углах  $\varphi + \alpha$  и  $\varphi - \alpha$ , можно с учетом (25) получить и значения компонент  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  тензора напряжения в плоскости образца:

$$\begin{cases} \sigma_1 = \sigma_{\varphi} + 1/2(\sigma_{\varphi-\alpha} - \sigma_{\varphi+\alpha}) \operatorname{tg} \varphi / \sin 2\alpha \\ \sigma_2 = \sigma_{\varphi} - 1/2(\sigma_{\varphi-\alpha} - \sigma_{\varphi+\alpha}) \operatorname{ctg} \varphi / \sin 2\alpha . \\ \operatorname{tg} 2\varphi = \frac{\sigma_{\varphi-\alpha} - \sigma_{\varphi+\alpha}}{2\sigma_{\varphi} - \sigma_{\varphi-\alpha} - \sigma_{\varphi+\alpha}} \end{cases} \quad (28)$$

Для проведения такого анализа необходимо выполнить по меньшей мере, 9 измерений положения одной и той же дифракционной линии при различных геометриях съемки.

### Контрольные вопросы:

1. При анализе макронапряжений в каких материалах надо, а в каких - не надо учитывать анизотропию модуля Юнга?
2. Какими соображениями целесообразно руководствоваться при выборе дифракционного максимума для анализа макронапряжений?
3. Может ли иметь физический смысл (и, если "да", то какой) ситуация, при которой расчет макронапряжений в образце с использованием различных дифракционных

максимумов дает существенно разные результаты?

4. Предъявляет ли (и какие) исследование макронапряжений в образце требования к оборудованию, отличные от предъявляемых задачами фазового анализа, уточнения кристаллической структуры и анализа ее несовершенств?

**Задание для самостоятельного изучения:**

Какими параметрами материалов монокристаллической подложки и тонкой эпитаксиальной пленки на ней определяются макронапряжения в этой системе? Каким образом эти макронапряжения могут быть предсказаны?

**Дополнительная литература:**

С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М., МИСиС, 1994.

## Анализ текстур.

Ранее (в гл. 5) в качестве одного из факторов, влияющих на интенсивность дифракционных линий упоминалось возможное образование в образце текстуры, т.е. одной или нескольких преимущественных ориентаций образующих материал кристаллитов. При решении структурных задач, обсуждавшихся в гл. 5, наличие текстуры является мешающим фактором, искажающим соотношение интенсивностей дифракционных линий, который стараются либо аппроксимировать некоторой функцией и вносить соответствующую поправку при расчете, либо избавиться от него, смешивая исследуемый образец с рентгеноаморфным разбавителем. В то же время в применяемых для той или материалах текстура часто является фактором, во многом определяющим их функциональные свойства, а потому изучение типа и степени текстурирования материала может быть важной материаловедческой задачей. Различают два основных типа текстуры: аксиальная - преимущественная ориентация одного или нескольких кристаллографических направлений вдоль одного направления в материале (в металловедении такой тип текстуры называют текстурой волочения, т.к. он типичен для проволок и др. материалов с одним выделенным направлением, например, сильно кристаллохимически анизотропных материалах) и наличие преимущественной ориентации кристаллитов в трех направлениях материала (т.н. текстура прокатки, характерная для материалов, анизотропных по трем направлениям, сюда же кроме прокатанных фольг относятся и тонкие кристаллические пленки, наносимые на поверхность монокристаллической подложки).

Съемка текстурированного материала в обычном режиме сохранения равенства угла падения излучения на поверхность образца и угла, под которым наблюдается отраженное излучение, дает, как уже говорилось, дифракционную картину с иным распределением интенсивностей относительно результатов, полученных для нетекстурированного эталона того же состава. В общем случае интенсивность  $I_{hkl}$  дифракционной линии при наличии одномерной текстуры (текстуры волочения) с направлением  $u, v, w$  можно записать как

$$I_{hkl} = P_{hkl}(\chi, \alpha, \angle((hkl), (uvw))) \cdot I_{0,hkl}, \quad (29)$$

где  $I_{0,hkl}$  - интенсивность этой же линии для нетекстурированного образца,  $\alpha$  - угол между направлением текстурирования и нормалью к поверхности образца,  $\chi$  - степень его текстурирования, в качестве которого можно использовать, например, величину

$$\chi = P(\angle((hkl), (uvw))=0) / P(\angle((hkl), (uvw))=\max) - 1, \quad (30)$$

равную отношению значений функции  $P$  для линии, соответствующей направлению текстуры и линии, для которой угол с направлением текстуры максимален для симметрии данного кристалла. Направление  $u, v, w$  может быть установлено по линии с максимальным

значением функции  $P$ . Вид этой функции, необходимой для внесения поправки на текстуру в структурном анализе, а также оценки степени текстурирования по набору значений  $P_{hkl}$ , подбирается эмпирически. Так, в упоминавшейся уже программе полнопрофильного анализа дифрактограмм RIETAN (Ф. Изуми) для этой цели используются функции Саса - Уда

$$P_{hkl} = p_1 + (1 - p_1) \cdot \exp(-p_2 \cdot (\angle((hkl), (uvw)))^2) \quad (31)$$

( $p_1$  и  $p_2$  - параметры, для нетекстурированного образца  $p_1 = 1$ ) и Марча - Долласа

$$P_{hkl} = \frac{1}{m_k} \sum_{j=1}^{m_k} (r^2 \cos^2 \varphi_j + r^{-1} \sin^2 \varphi_j)^{-3/2}, \quad (32)$$

где  $m_k$  - набор симметрично - эквивалентных плоскостей,  $\varphi_j$  - угол между  $[uvw]$  и нормалью к  $j$ -й плоскости,  $r$  - параметр.

Соотношения (30) - (32) корректно описывают текстуру материала в относительно простом случае наличия только одной преимущественной ориентации кристаллитов, направленной перпендикулярно поверхности образца, если же (что часто встречается) таких ориентаций несколько, для характеристики текстуры строят т.н. полюсные фигуры (обратные или прямые). Первые показывают доли кристаллов, ориентированных тем или иным кристаллографическим направлением перпендикулярно поверхности образца, а вторые - распределение в прямом пространстве некоторого выбранного кристаллографического направления составляющих образец кристаллитов. Для построения обратной полюсной фигуры используется съемка дифрактограммы исследуемого образца и безтекстурного эталона (в качестве которого может быть использована и карточка базы PDF4 (или PDF2) ICDD или рассчитанная дифрактограмма) в обычном режиме (с равенством углов падения и отражения), после чего для каждой линии рассчитывается значение т.н. называемой полюсной плотности (соответствующей функции  $P_{hkl}$  из (29) после некоторой нормировки):

$$P_{hkl} = \frac{(I_{hkl} / I_{hkl-\text{эт}}) \sum_N M_{hkl}}{\sum_N M_{hkl} (I_{hkl} / I_{hkl-\text{эт}})}, \quad (33)$$

здесь  $I_{hkl-\text{эт}}$  - интенсивность соответствующей линии эталона,  $M_{hkl}$  - фактор повторяемости. Полученные величины полюсной плотности наносятся на один из сферических треугольников стандартной стереографической проекции, соответствующую симметрии кристалла, после чего на ней проводятся линии равной полюсной плотности (например, рис. 9).

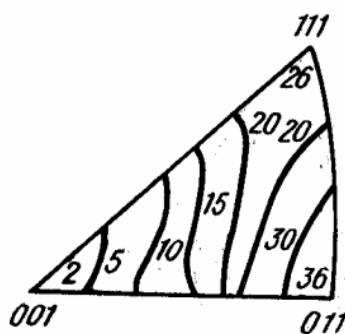


Рис. 9. Обратная полюсная фигура холоднокатаной латуни (ГЦК), направление прокатки лежит в плоскости образца.

Понятно, что для успешного построения достаточно полной полюсной фигуры, необходимо экспериментальное измерение полюсных плотностей максимального числа дифракционных линий, для чего при съемке используется относительно коротковолновое излучение, например  $\text{MoK}_\alpha$  (см. табл. 1), так, например, для  $\alpha\text{-Fe}$  (ОЦК решетка с параметром 2.886 Å) на  $\text{CuK}_\alpha$  излучении возможно наблюдение 7 линий (для которых  $d > \lambda/2$ ), а на  $\text{MoK}_\alpha$  - 40 линий.

Построение прямой полюсной фигуры не требует использования дифрактограммы нетекстурированного эталона и коротковолнового излучения (в универсальных (т.е. используемых для решения различных рентгенографических задач) приборах наиболее распространены трубки с Cu или Co анодами), однако, как и в случае анализа макронапряжений в образце, требует сканирования по нескольким (3-м или (для удобства) 4-м) степеням свободы, как показано на рис. 10.

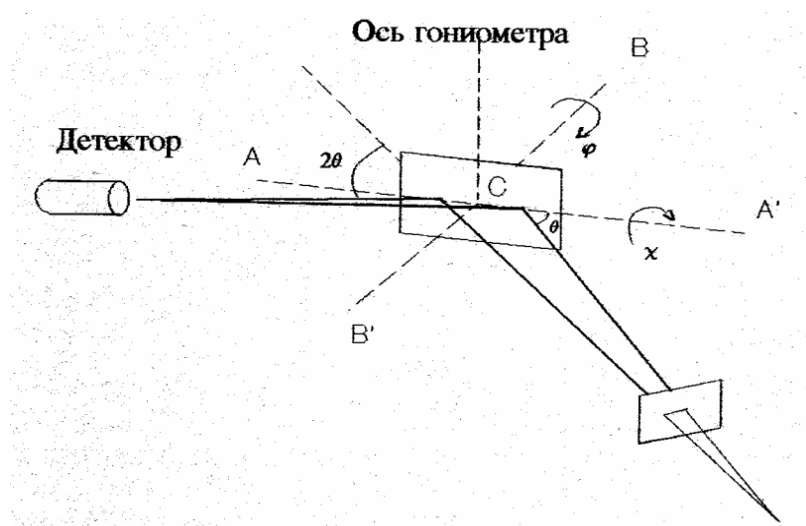


Рис. 10. Схема обозначений углов при съемке прямых полюсных фигур.

От рис. 8 он отличается, главным образом, принятыми в литературе обозначениями: так, угол “ $\theta$ ” на рис.10 соответствует углу  $(90^\circ - \angle(\psi))$  на рис. 8 (угол между падающим

лучом и его проекцией на поверхность образца) и не равен половине угла “ $2\theta$ ” (угол между падающим и рассеянным лучами). Съемка с сохранением равенства углов падения на поверхность образца и отражения от нее в обозначениях, приведенных на рис. 10 называется “ $\theta$ - $2\theta$  сканированием”; съемка при постоянном “ $\psi$ ”, применявшаяся при анализе макронапряжений, - “ $2\theta$  сканированием”; в текстурном анализе также используются “ $\theta$  сканирование” - вращение образца при постоянном положении детектора, “ $\phi$  сканирование” и “ $\chi$  сканирование” (см. рис. 10). Съемка образца при получении прямой полюсной фигуры происходит следующим образом: для исследования выбирается некоторое кристаллографическое направление; детектор устанавливается в соответствующее положение и в ходе эксперимента не движется относительно источника излучения (т.е. угол “ $2\theta$ ” остается постоянным); с некоторым шагом по  $\chi$  или  $\theta$  (определяемым требуемой подробностью полюсной фигуры) производится полный оборот по  $\phi$  с непрерывной регистрацией интенсивности рассеянного излучения. Для получения собственно полюсной фигуры полученные результаты наносятся на круг, причем расстояние от центра соответствует координате  $\chi$  или  $\theta$  (центр круга -  $\chi = 0$  или  $\theta = \angle(“2\theta”)/2$ , граница круга - максимальное значение  $\chi$  или  $|\theta - \angle(“2\theta”)/2|$ ), а сектор - координате  $\phi$ . Сканирование по  $\theta$ , как правило, позволяет достичь более высокой точности, а сканирование по  $\chi$  - большего диапазона изменяемых углов. Интенсивность рассеянного излучения может обозначаться линиями равной интенсивности или цветом. Как сечение прямой полюсной фигуры может рассматриваться т.н. кривая качания, получаемая  $\theta$  сканированием при постоянном угле “ $2\theta$ ”. Кривая качания показывает дисперсию выбранного направления в материале и используется обычно для анализа блочности совершенных кристаллов (в этом случае ее ширина составляет единицы или десятки угловых секунд, исследование требует излучения, сфокусированного отражением от совершенного монокристалла, а полученная кривая служит важной паспортной характеристикой кристалла), а также сильнотекстурированных материалов (включая эпитаксиальные тонкие пленки на монокристаллической подложке), в этом случае ширина кривой качания составляет десятки угловых минут или градусы, а исследование может проводиться на практически любом дифрактометре.

Рассмотрим несколько примеров прямых полюсных фигур. На рис. 11 приведены полюсные фигуры аксиально текстурированного материала с кубической решеткой и осью текстуры [110], снятые для дифракционной линии (100), причем полюсная фигура на рис. 11а получена для среза образца перпендикулярно оси текстуры, а на рис. 11б - вдоль оси текстуры.



Рис. 11. Схематичное изображение прямой полюсной фигуры для аксиально текстурированного материала (а - срез перпендикулярно оси текстуры; б - срез вдоль оси текстуры).

Направление  $[100]$  образующих материал кристаллитов при таком типе текстуры образует конус вокруг оси текстуры, условием наблюдения дифрагированного излучения является перпендикулярность луча, лежащего на поверхности конуса плоскости отражения рентгеновского излучения. В случае, изображенном на рис. 11а, это возможно только при наклоне по  $\chi$  на  $45^\circ$  (угол между направлениями  $[100]$  и  $[110]$ ), а полюсная фигура состоит из одного кольца, причем степень размытости кольца определяется степенью текстурирования материала (увеличение которой приводит к сужению кольца). Наличие дополнительной преимущественной ориентации в перпендикулярной оси  $[110]$  плоскости привело бы к разбиению кольца на отдельные максимумы. Для среза образца, соответствующего рис. 11б, упоминавшееся условие может быть выполнено как поворотом на соответствующий угол по  $\phi$  с любым значением  $\chi$ , так и одновременным взаимосвязанным изменением координат  $\phi$  и  $\chi$ , что и дает изображенную на рис. 11б полюсную фигуру.

При наличии в образце текстуры прокатки, полосы, характерные для случая аксиальной текстуры (см. рис. 11), разбиваются на отдельные максимумы, причем степень их размытости также уменьшается с увеличением степени текстурированности образца, и в пределе вид прямой полюсной фигуры переходит к характерному для съемки монокристалла. Поэтому анализ текстуры прокатки по прямым полюсным фигурам проводят с использованием стандартных проекций (сеток) для различно ориентированных монокристаллов с тем же типом кристаллической решетки, что и исследуемый образец. При этом следует помнить, что в отличие от монокристалла, прямая полюсная фигура текстурированного поликристаллического образца может описываться комбинацией одной или нескольких стандартных проекций, повернутых друг относительно друга на некоторый угол (или набор углов, в случае аксиальной текстуры этот набор углов является непрерывным). В качестве примера на рис. 12 изображена снятая для дифракционной линии  $(100)$  полюсная фигура прокатанного железа.

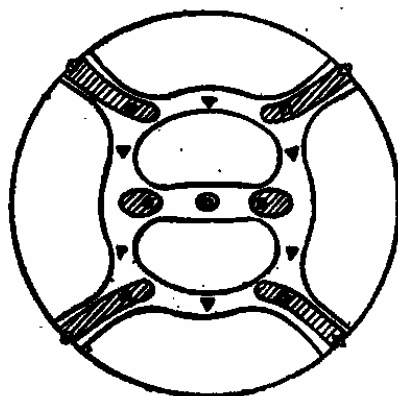


Рис.12. Прямая полюсная фигура (100) для прокатанного железа (по данным Г.В. Курдюмова и Г. Закса).

Интенсивный максимум в центре полюсной фигуры свидетельствует о наличии преимущественной ориентации нормали к (001) перпендикулярно плоскости образца, в то же время на рисунке можно видеть и элементы (кольцевые и дугообразные полосы), присутствующие на рис. 11 а и б, но в данном случае для них наблюдается очень неравномерное распределение интенсивности (вызванное наличием преимущественной ориентации в плоскости образца). Сходство полюсных фигур, представленных на рис. 12 и рис. 11 б позволяет заключить, что в образце прокатанного железа (рис. 12) присутствует преимущественная ориентация кристаллографического направления  $[110]$  вдоль направления прокатки. Максимумы на краях дуг (обозначенные ромбами на рис. 12) соответствуют упоминавшейся уже при обсуждении данной полюсной фигуры ориентации нормали к (001) перпендикулярно плоскости образца, а максимумы на дугах при  $\approx 66^\circ$  от центра и на диаметре полюсной фигуры при  $\approx 35^\circ$  (обозначены на рис. 12 кругами) - ориентации нормали к (1,-1,2) перпендикулярно плоскости образца. Слабые максимумы, обозначенные на рис. 12 треугольниками соответствуют ориентации перпендикулярно плоскости образца нормали к (111). Сумма (с различными вкладами) же всех упомянутых преимущественных ориентаций дает с учетом некоторого размытия всю изображенную на рис. 12 полюсную фигуру.

*Пример решения типичной задачи при проведении эксперимента:*

Используя экспериментальную дифрактограмму металлической фольги и рассчитанную дифрактограмму для того же материала, определить преимущественную ориентацию в направлении, перпендикулярном плоскости образца (если она есть) и рассчитать значения полюсной плотности для всех наблюдаемых дифракционных линий.

*Ход выполнения работы:*

- получить дифрактограмму металлической фольги и расчетную дифрактограмму нетекстурованного материала того же состава;



- после вычитания фона рассчитать интегральные интенсивности обнаруженных на экспериментальной дифрактограмме линий;
- используя рассчитанные значения интенсивности линий фольги и интенсивности тех же линий нетекстурированного эталона, рассчитать для каждой линии значение полюсной плотности;
- сделать выводы о присутствующей в образце текстуре.

### **Контрольные вопросы:**

1. Как на  $\theta$ - $2\theta$  дифрактограммах проявятся текстуры волочения и прокатки?
2. Какое состояние материала является предельным случаем текстуры прокатки?
3. Какие геометрические ограничения при съемке в соответствии со схемой на рис. появятся при замене для съемки прямой полюсной фигуры наклона образца по оси  $\chi$  на его вращение по оси  $\theta$  при постоянном  $2\theta$ ? Какие это может дать преимущества?
4. Как будет выглядеть прямая полюсная фигура на отражении (110) для монокристалла вещества со структурой перовскита ( $\text{ABO}_3$ , примитивная кубическая решетка), установленного для съемки с плоскости (100)?

### **Задание для самостоятельного изучения:**

Предложите набор рентгенодифракционных методов для текстурного исследования тонкой (возможно - эпитаксиальной, что надо выяснить) пленки на монокристаллической подложке. Какую информацию даст каждый из этих методов?

### **Дополнительная литература.**

1. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М., МИСиС, 1994.
2. Я.С. Уманский. Рентгенография металлов. М, Металлургия, 1967.
3. Л.И. Миркин. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм (Справочное руководство). М., Наука, 1981.