

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Дмитриенко А.О., Макушова Г.Н., Пожаров М.В.

ТЕОРИЯ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

Саратов
2016

УДК 536+541.1

Дмитриенко А.О., Макушова Г.Н., Пожаров М.В.

Теория рентгенофазового анализа. Учебно-методическое пособие. – Электронный ресурс. - 2016. - 51 с.

Настоящее учебное пособие составлено преподавателями кафедры общей и неорганической химии в соответствии с государственным образовательным стандартом, учебным планом и с программой лекционного курса, читаемого в Институте химии СГУ для магистров, обучающихся по направлению 04.04.01 «Химия», и бакалавров, обучающихся по направлению 04.03.01 «Химия» (профиль подготовки – «Прикладная химия»).

Пособие включает в себя пять глав, посвященных технике, физике, методике и практике рентгенофазового анализа, а также индентификации дифрактограмм веществ с различными типами сингоний. В конце пособия приводится рабочая программа курса.

Рекомендует

Кафедра общей и неорганической химии
Института химии СГУ

Рецензент

Профессор кафедры общей и неорганической химии
д.х.н. Черкасов Д.Г.

Глава 1. ТЕХНИКА РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Для получения рентгеновского излучения необходимо выполнение следующих условий: создание свободных электронов, сообщение им большой кинетической энергии и обеспечение взаимодействия электронов с атомами анода. Эти условия реализуются при высоких напряжениях в специальном электровакуумном приборе – рентгеновской трубке. Источник высоких напряжений является составной частью рентгеновского аппарата.

1. Рентгеновские трубки. По способу получения свободных электронов рентгеновские трубки подразделяются на ионные и электронные, а по способу создания и поддержания вакуума – на разборные и запаянные.

В рентгенофазовом анализе используются запаянные электронные трубки. Схематически такая трубка изображена на рис. 1, а. Она представляет собой стеклянный баллон, в который введены катод и анод.

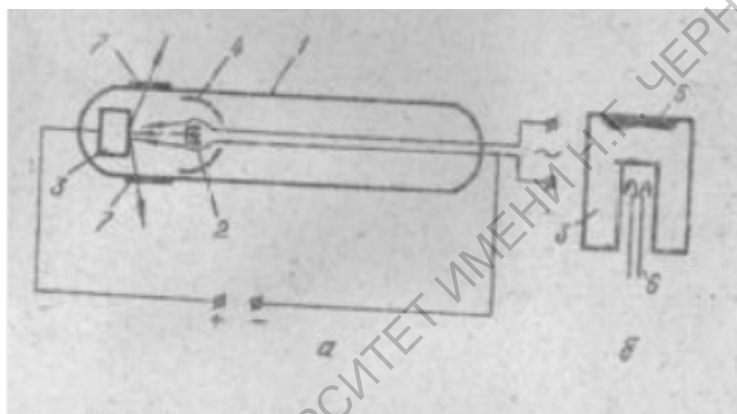


Рис.1. Схема электронной рентгеновской трубки (а) и анода (б): 1 – стеклянный баллон; 2 – катод; 3 – анод; 4 – фокусирующий колпачок; 5 – зеркало анода; 6 – трубки, по которой поступает для охлаждения вода; 7 – окна рентгеновской трубки

Катод в электродных трубках представляет собой вольфрамовую спираль, иногда покрытую слоем тория для увеличения эмиссионной активности. Спираль помещается в фокусирующий колпачок. Назначение колпачка – сузить пучок электронов, летящих с катода на анод, т.е. уменьшить фокус трубки. Фокусом трубки называют площадку на аноде, которую бомбардируют электроны, инициируя рентгеновское излучение.

Анод трубки представляет собой полый массивный цилиндр (рис. 1,б), изготовленный из материала с высокой теплопроводностью, чаще из меди.

В торцевую стенку анода впрессовывается пластина – зеркало анода, на которой тормозятся электроны, эмитированные катодом. Зеркало анода изготавливают из того материала, излучение которого используется для получения дифракционной картины при решении конкретных структурных задач. Наиболее распространены трубки с зеркалами анода из хрома, железа, ванадия, кобальта, никеля, меди, молибдена, вольфрама.

В энергию рентгеновских лучей превращается лишь 1% кинетической энергии электронов, тормозящихся на зеркале анода. Остальная часть энергии трансформируется в тепло. В связи с этим во избежание перегрева анода он охлаждается проточной водой.

Принцип работы рентгеновской трубки заключается в следующем. Через вольфрамовую спираль (катод) пропускается электрический ток (ток накала). Нить накаляется и с нее начинают испаряться электроды. При этом, чем выше ток накала, а следовательно, и температура спирали, тем больше электронов испускается спиралью. Под действием высокого напряжения, приложенного между катодом и анодом, электроны, окружающие катод, устремляются к аноду, возникает анодный ток. Если напряжение на трубке невелико, к аноду отсасывается лишь часть электронов. Чем выше напряжение, тем больше электронов попадает на анод в единицу времени, и сила тока, проходящего через трубку, растет (рис. 2). При дальнейшем повышении напряжения электронное облако полностью рассасывается и все электроны, эмитированные спиралью, сразу же

переносятся к аноду. Сила анодного тока почти перестает зависеть от напряжения и определяется числом электронов, вылетающих в единицу времени, т.е. температурой накала спиральки. Максимальный ток, достигаемый при данном накале, называется током насыщения. В рентгеновских трубках приложенное напряжение настолько велико, что все они работают в режиме насыщения.

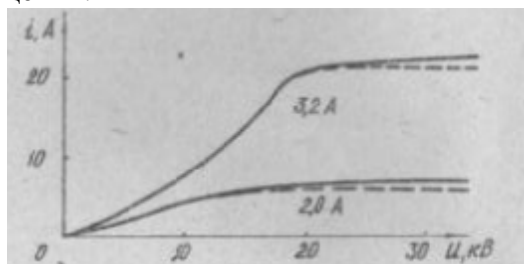


Рис. 2. Зависимость силы тока в трубке от напряжения при различных токах накала катода

На практике ток насыщения не является строго постоянной величиной. Благодаря тому, что приложенное к трубке напряжение уменьшает долю электронов, теряемых в результате рассеивания, и облегчает переход электронов, теряемых в результате рассеивания, и облегчает переход электронов со спирали в пространство между катодом и анодом, ток накала по мере увеличения продолжает незначительно расти (рис.2).

Во избежание столкновения электронов с молекулами воздуха трубка откачивается до глубокого вакуума. Вакуум обеспечивает также тепловую и химическую изоляцию катода и предотвращает возникновение газового разряда между электродами.

Выпуск излучения из трубки осуществляется через специальные окна из гептана (сплав бериллия, лития, бора) или из бериллия. Гептан и бериллий обладают малыми коэффициентами поглощения рентгеновских лучей.

Рентгеновские трубки обозначаются с помощью шести символов. Например, 0,12 БСВ 4 Си. Здесь 0,12 обозначает мощность трубки (0,12 кВ), Б – безопасная (в защитном кожухе), С – структурная (предназначены для структурных исследований), В – имеет водное охлаждение, 4 – номер модели, Си – медный анод.

2. Рентгеновские аппараты. Рентгеновские аппараты обеспечивают питание рентгеновских трубок и регистрацию дифракционных рентгеновских спектров. Они выпускаются двух типов – с кенотроном и без кенотрона.

Рентгеновская установка (рис. 3) представляет собой трансформатор высокого напряжения 1, первичная обмотка которого питается переменным током через автотрансформатор 2, служащий регулятором высокого напряжения, подаваемого на первичную обмотку высоковольтного трансформатора. Параллельно первичной обмотке включается вольтметр 3. Один из полюсов высоковольтного трансформатора заземлен через миллиамперметр 4. Первичная обмотка трансформатора накала катода 5 рентгеновской трубки соединена с регулятором напряжения 6, у рентгеновской трубки 7 катод соединен с одним из полюсов вторичной обмотки высоковольтного трансформатора. Анод трубки заземлен.

Кенотронная рентгеновская установка отличается от вышеописанной тем, что последовательно рентгеновской трубке подключен кенотрон 8, на катод которого подается напряжение от отдельного трансформатора 9 (рис. 4).

3. Рентгеновские камеры. Рентгеновские камеры – устройства для регистрации дифракционных рефлексов на рентгеновской пленке.

В настоящее время выпускается несколько видов рентгеновских камер. Наиболее распространенной является камера РКД-57,3 (рентгеновская камера Дебая, диаметр 57,3 мм). Камера РКД предназначена для съемки рентгенограмм от цилиндрического образца и от шлифа в интервале углов интерференционного отблеска $5 - 84^\circ$. На рис. 5 показаны важнейшие углы рентгеновских камер.

Коллиматор 1 представляет собой одну или несколько сопряженных диафрагм, вырезающих из потока лучей расходящийся или параллельный пучок. Для устранения вторичной излучения от краев диафрагмы на ближайшем конце коллиматора устанавливается предохранительный колпачок 2. Отверстие этого колпачка должно быть больше отверстия диафрагмы. Коллиматор плотно входит в корпус камеры и закрепляется с помощью прижимного винта 3.

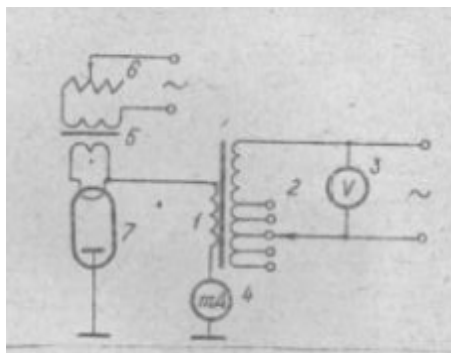


Рис. 3 Принципиальная схема рентгеновской установки без кенотрона

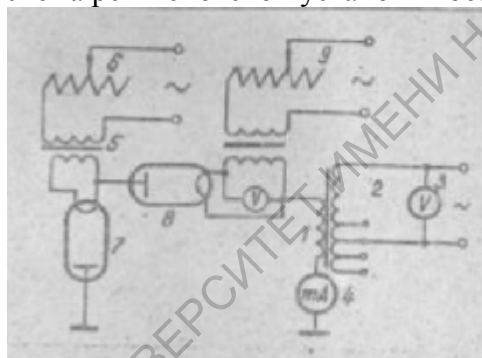


Рис. 4 Принципиальная схема рентгеновской установки с кенотроном

Выбор держателя образца зависит от его формы. Для образца в виде столбика держатель представляет собой коническую головку 4, с одной стороны которой укрепляется образец. При съемке образца в виде шлифа – это прижимная струбцина 5 с рамкой 6.

Центрирование образца по оси камеры осуществляется установкой столбика 4 на магнит 7. При этом центрирование образца по оси камеры проводят прижимным винтом 8. Камера снабжается градусным лимбом и указателем 9, позволяющим установить образец под необходимым углом.

Тубус 10 (ловушка) – цилиндр, вставленный в отверстие диаметром 1 см, просверленное в камере на пути первичных лучей. Он предотвращает рассеяние излучения стенкой камеры, противоположной коллиматору. Тубус заканчивается флюоресцирующим экраном 11, который служит для контроля правильности установки образца. Корпус 12 не должен пропускать постороннее излучение (рентгеновское или видимое), так как он одновременно является и кассетой для рентгеновской пленки. Пленка прижимается к внутренней цилиндрической поверхности камеры кольцевыми пружинами 14. Юстировка камеры осуществляется с помощью трех установочных винтов 13.

Наряду с камерой РКД-57,3 в рентгенофазовом анализе используются камеры для экспрессной съемки РКЭ, фокусирующая камера РКФ-86, камера для обратной съемки КРОС и другие.

4. Способы регистрации рентгеновского излучения. Существуют следующие способы регистрации рентгеновских лучей: визуальный, фотографический и ионизационно-спектроскопический.

Визуальный способ основан на рентгенолюминесценции. В качестве рентгенолюминофоров применяют сульфид цинка, платиновосинеродистый барий, вольфрамвокислый кадмий или кальций.

Визуальный способ используется при юстировке рентгеновских камер и рентгеновских аппаратов.

Фотографический способ основан на фотохимической реакции, протекающей в эмульсионном слое рентгеновской пленки под действием рентгеновского излучения. В результате этой реакции в мелкокристаллических зернах бромида серебра возникают атомы серебра. Эти атомы играют роль центров кристаллизации металлического серебра при восстановлении бромида в процессе реакции проявления. При фиксировании невосстановленные зерна бромида серебра растворяются в фиксаже, а непрозрачные зерна, состоящие из восстановленного серебра, остаются в эмульсионном слое и обуславливают почернение.

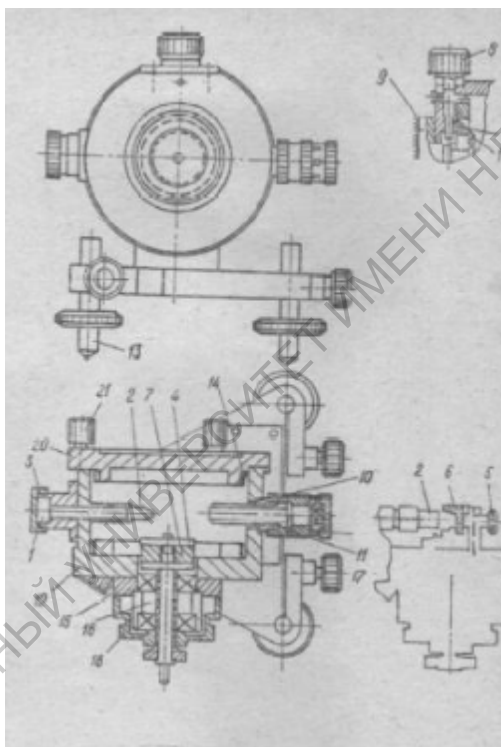


Рис. 5 Камера РКД-57,3

Плотность почернения D в данной точке рентгеновской пленки определяется как

$$D = \lg i_0/i \quad (1)$$

Здесь i_0 – интенсивность света, упавшего на пленку, а i – интенсивность света, прошедшего через пленку.

Для определения степени почернения пленки используют микроденситометры (микрофотометры).

С этой целью участок рентгенограммы, подлежащий измерению, освещается пучком света, интенсивность которого после поглощения в пленке измеряется фотоэлементом с зеркальным гальванометром. Отраженный зеркальным гальванометром световой зайчик описывает кривую на фотопластинке, движущейся синхронно с рентгеновской пленкой, пересекающей пучок света. Точность измерения интенсивности микрофотометром ограничивается флуктуациями зерен эмульсии в сечении светового пучка.

Фотографический способ применяется при использовании рентгеновских камер и аппаратов УРС-60, УРС-55, АРС-4, МАРС-1, МАРС-2.

Ионизационно-сцинтилляционный способ основан на способности рентгеновских лучей ионизировать газы (ионизационные счетчики) и вызывать люминесцентное свечение кристаллов (сцинтилляционные счетчики).

Ионизационный счетчик представляет собой наполненный газом цилиндр с проволочным анодом по оси цилиндра и цилиндрическим катодом, расположенным коаксиально (рис. 6). Рентгеновский квант, попадая через окно в камеру, ионизирует газ. Под действием приложенного напряжения электроны и положительно заряженные ионы начинают двигаться к электродам. Протекание через камеру ионизационного тока приводит к изменению первоначального напряжения, которое фиксируется с помощью специального регистрирующего устройства.



Рис. 6 Счетчик Гейгера МСТР-4:

- 1 – стеклянный корпус; 2 – цилиндрический медный катод;
- 3 – анод из вольфрама; 4 – входное отверстие из слюды (окно)

Сцинтилляционный счетчик состоит из прозрачного люминесцирующего кристаллофосфора (сцинтиллятора), фотоэлектронного умножителя и регистрирующей системы (рис. 7).

Когда рентгеновский квант поглощается фосфором, внутри него возникает вспышка света – сцинтилляция. Этот свет, попадая на фотокатод умножителя, вырывает из него фотоэлектроны. Фотоэлектроны размножаются в фотоумножителе с помощью ряда последовательно расположенных электродов – динодов – за счет вторичной электронной эмиссии и вызывают на выходе импульс тока, который создает на нагрузочном сопротивлении импульс напряжения, регистрируемый обычной счетной системой.

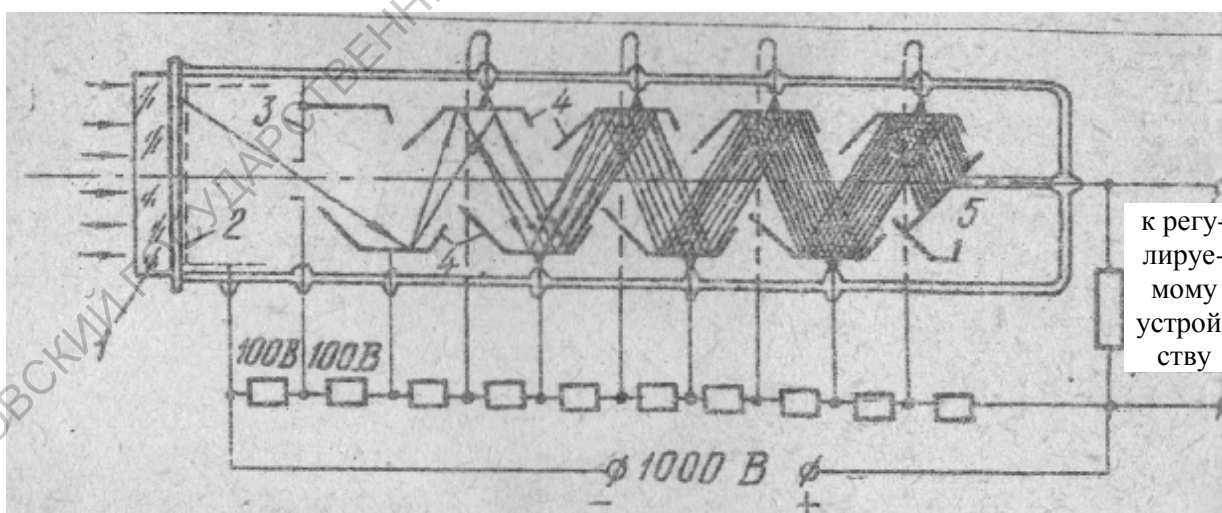


Рис. 7. Сцинтилляционный счетчик:

- 1 – фосфор – прозрачный люминесцирующий кристалл,
- 2 – полупрозрачный сурьмяно-цезиевый фотокатод,
- 3 – регистрирующая диафрагма, 4 – диноды (эмиттеры),
- 5 – анод

Принцип действия фотоэлектронного умножителя заключается в следующем. Фотоэлектроны, выбитые из катода, направляются на поверхность первого динода

(активированную сурьмяно-цезиевым или серебряно-магниевым слоем), и каждый электрон, ударяющий в нее, выбивает несколько вторичных электродов. Электроны, испускаемые первым динодом, фокусируются на поверхность второго динода, где снова каждый падающий электрон образует несколько новых электронов и т.д. Если имеется n динодов, каждый с коэффициентом вторичной эмиссии δ , то общий коэффициент усилителя фотоумножителя равен

$$K = \delta^n. \quad (2)$$

Принимая, например, в фотоумножителе, содержащем 10 динодов, $\delta = 4$, получим общий коэффициент усиления $K = 4^{10} \sim 10^6$.

Таким образом, сцинтилляционные счетчики обладают высокой чувствительностью. Разрешающая способность (по времени) этих счетчиков по сравнению с ионизационными такие на несколько порядков выше.

В качестве сцинтилляторов в сцинтилляционных счетчиках могут использоваться прозрачные неорганические и органические кристаллы или органические сцинтиллирующие растворы.

Из неорганических сцинтилляторов широко распространен йодистый натрий, активированный таллием. Из органических сцинтилляторов наибольшее применение получили прозрачные монокристаллы антрацена, нафталина и другие.

Сцинтилляционные счетчики используются в рентгеновских установках УРС – 50 ИМ, ДРОН-0,5, ДРОН-1, ДРОН-2, ДРОН-3, ДРОН-4.

Другие способы регистрации. Регистрацию рентгеновского излучения можно также осуществлять с помощью кристаллических счетчиков и с помощью ксерографии или ксеродиографии.

Кристаллические счетчики – это полупроводниковые монокристаллы, которые при облучении рентгеновскими лучами обнаруживают фотопроводимость. Этими детекторами могут регистрироваться как отдельные кванты, так и средние интенсивности излучения по величине среднего тока.

Ксерография основана на фотопроводимости стеклообразной пленки селена, нанесенной на проводящую подложку. Перед снятием ксерограммы наружный слой селеновой пленки заряжают в электростатическом поле. В процессе экспонирования в результате фотопроводимости заряд стекает на проводящую подложку пропорционально интенсивности и длительности облучения. Скрытое электростатическое изображение появляется при нанесении на поверхность пластинки тонкого порошка (размер зерен 25 мкм). Разрезание деталей на ксерограмме сравнимо с мелкозернистой рентгеновской пленкой. Однако диапазон измерения интенсивностей значительно шире.

5. Аппаратура рентгенофазового анализа при заданных температурах и давлениях.

Проведение рентгенофазового анализа при высоких температурах осуществляется с помощью специальных высокотемпературных камер и приставок.

При фотографической регистрации используются камеры, имеющие геометрическую форму камеры Дебая. Образец в виде столбика помещается внутри нагревателя – керамического цилиндра с навитой вольфрамовой проволокой. В нагревателе имеется прорезь с угловым раскрытием 180° . Для предотвращения окисления образца при высоких температурах в камере создается вакуум или она может быть заполнена инертными газами.

Для дифрактометров имеются специальные высокотемпературные приставки, позволяющие проводить исследования при температурах до 2273 К как в вакууме, так и в атмосфере различных газов.

Аппаратура низкотемпературного фазового анализа предполагает термостатирование камеры или приставки. Возможно также использование приспособлений, предусматривающих контакт образца с контейнером, заполненным жидким азотом.

Во всех конструкциях камер для проведения анализа при высоких давлениях давление гидростатическим способом передается на образец, заключенный в бериллиевую капсулу, прозрачную для рентгеновских лучей.

Глава 2. ФИЗИКА РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

1. Основные свойства рентгеновских лучей. Одним из важнейших свойств рентгеновских лучей является их высокая проникающая способность. При этом степень проникновения возрастает с увеличением порядкового номера элемента вещества анода рентгеновской трубки и уменьшается с увеличением плотности и порядкового номера элемента, входящего в состав поглощающего вещества.

Сильно проникающие лучи условно называют жесткими, а сильно поглощаемые – мягкими. Рентгеновские лучи обладают биохимическим действием. В малых дозах они используются в терапевтических целях при лечении некоторых кожных заболеваний и заболеваний внутренних органов. Однако в больших дозах они чрезвычайно вредны и могут принести непоправимый вред живому организму.

Длины волн рентгеновских лучей охватывают широкий диапазон. Мягкие лучи попадают в область ультрафиолета, а жесткие – в область γ -излучения. Рентгеновские лучи обладают свойством преломления. Коэффициент преломления ν рентгеновских лучей при переходе «воздух – твердое тело» или «воздух – жидкость» меньше единицы, причем разность $1 - \nu = \delta$ ничтожно мала. Теория дает следующее выражения для этой величины:

$$d = \frac{Ne^2 l^2 r \sum r_i Z_i}{2\pi mc^2 \sum r_i A_i}, \quad (3)$$

где N – число Авогадро, e и m – заряд и масса электрона, λ – длина волны рентгеновского излучения, c – скорость света, ρ – плотность вещества, Z_i – атомный номер, A_i – концентрация, ρ_i – плотность i -го элемента, входящего в состав данного вещества.

Угол полного внутреннего отражения для рентгеновских лучей близок к 90° . Таким образом, луч должен идти почти параллельно поверхности твердого тела. Например, при падении на серебряную пластинку рентгеновские лучи с длиной волны $1,279\text{\AA}$ ($\delta = 2,15 \cdot 10^{-5}$) испытывают полное внутреннее отражение при угле скольжения $22'30''$.

Энергия квантов рентгеновского излучения в тысячу раз превышает энергию квантов видимого света. Квантовые свойства рентгеновских лучей проявляются при их взаимодействии с веществом.

2. Спектры испускания. Любое неоднородное излучение характеризуется спектром, т.е. зависимостью интенсивности от длины волны излучения.

Рентгеновские спектры, в отличие от оптических, связаны с переходами электронов во внутренних оболочках атомов и зависят от заряда ядер. Тонкая структура рентгеновских спектров определяется также физическим и химическим строением вещества.

Полный спектр испускания рентгеновских лучей является суммой двух составляющих – сплошного (белого) и линейчатого (характеристического) спектров (рис. 8). Сплошной спектр возникает благодаря резкому торможению электронов при столкновении с атомами анода рентгеновской трубки. При этом энергия электронов преобразуется в кванты рентгеновского излучения. Если электрон теряет свою энергию полностью в результате одного столкновения, то максимальная частота рентгеновского кванта определяется выражением:

$$n_{max} = \frac{eU}{h}, \quad (4)$$

где e – заряд электрона, U – ускоряющее напряжение, h – постоянная Планка.

Соответственно, максимальное значение длины волны рентгеновского излучения выражается следующим образом:

$$I_{max} = \frac{hc}{eU} = \frac{12,34}{U}, \quad (5)$$

где c – скорость света.

Этим объясняется резкий обрыв сплошного спектра в коротковолновой области (рис. 8). Однако в большинстве случаев электрон теряет свою энергию в результате нескольких столкновений с атомами анода, порождая при этом несколько квантов с длиной волны, естественно, большей, чем λ_{min} . В связи с этим сплошной спектр от λ_{min} распространяется в длинноволновую область и в ней обрыва не имеет (рис.8).

Сплошной спектр в длинноволновой области ограничивается лишь поглощением мягких рентгеновских лучей при прохождении через воздух и окна рентгеновской трубки.

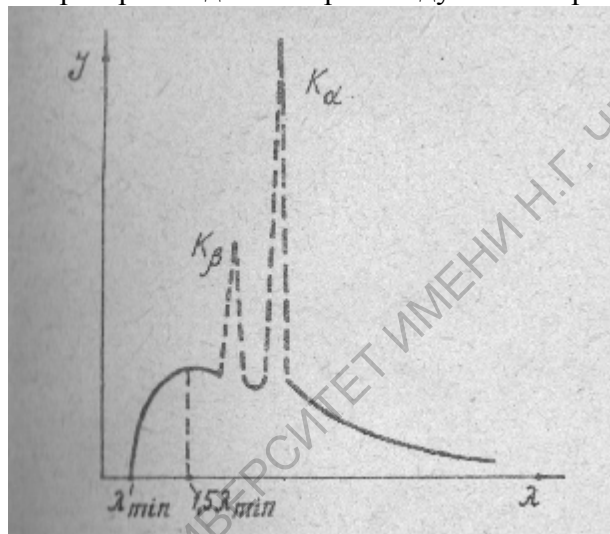


Рис.8 Спектры испускания
(—) сплошной; - - - - - линейчатый)

Аналитически интенсивность сплошного спектра может выражена так:

$$J = KiZU^2$$

где i - сила тока, проходящего через трубку, U - ускоряющее напряжение, Z - порядковый номер материала анода трубки.

Из рис. 9 видно, что интенсивность сплошного спектра возрастает с увеличением напряжения, силы тока и порядкового номера элемента анода трубки. Одновременно с ростом напряжения уменьшается и значение λ_{min} . Максимальная интенсивность сплошного спектра достигается при значениях длины волны, в 1,5 раза превышающей λ_{min} . (рис. 8).

При определенных ускоряющих напряжениях, называемых потенциалами возбуждения, или порогами возбуждения, наряду со сплошным спектром и характеристический спектр. При этих напряжениях энергия электронов оказывается достаточной, чтобы выбить электроны из внутренних оболочек атома за его пределы. Атомы переходят в возбужденное состояние, которое самоликвидируется путем провала электронов с более высоких энергетических уровней на вакантные места. Избыток энергии выделяется в виде рентгеновских квантов.

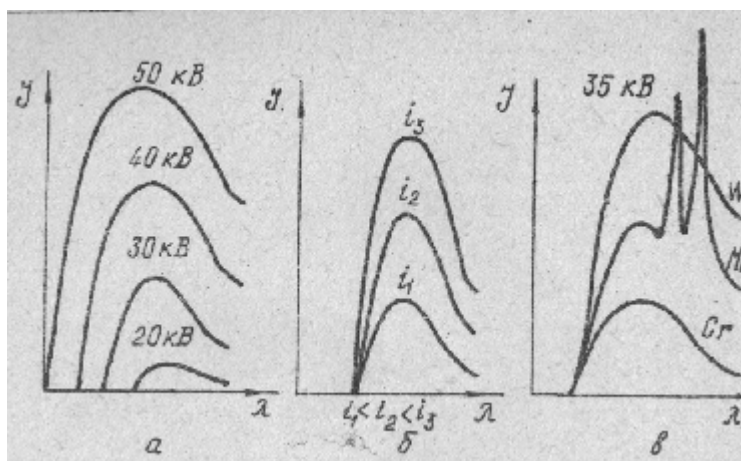


Рис. 9. Зависимость интенсивности сплошного спектра от ускоряющего напряжения (а), силы тока (б) и материала анода (в)

Линейчатые спектры классифицируются как К, L, М...-серии в соответствии с обозначением энергетического уровня, с которого был выбит электрон. При этом, если электрон переходит с L-уровня на К-уровень, возникает K_{α} -линия, а если с М-уровня на К-уровень - K_{β} -линия (рис.8).

Длины волн линейчатого спектра уменьшаются с увеличением порядкового номера материала анода в соответствии с законом Мозли. Для К-серии он может быть записан:

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z - 1)^2 \left(1 - \frac{1}{n^2}\right), \text{ см}^{-1} \quad (7),$$

где R - постоянная Ридберга = 109,737; Z - порядковый номер элемента; n = 2,3 ...

Эта зависимость является приближенной и не объясняет тонкой структуры спектров, например, расщепления K_{α} и K_{β} линий (рис. 10).

Тонкая структура линейчатого спектра определяется квантовомеханическими правилами отбора, согласно которым наиболее интенсивное излучение возникает при переходах между уровнями, для которых квантовое число l может меняться лишь на ± 1 , а квантовое число j - на $\pm 1,0$ (l - квантовое число, характеризующее орбитальный момент электрона; j - квантовое число, задаваемое векторной суммой орбитального и спинового момента электрона l + j). Например, между уровнями L и K, M и K наиболее вероятны переходы $L_2 \rightarrow K$, $L_3 \rightarrow K$, $M_2 \rightarrow K$, $M_3 \rightarrow K$, порождающие линии $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$. (рис. 11)

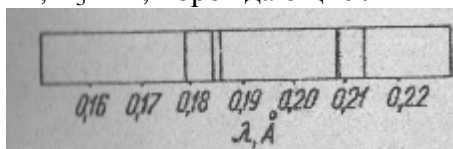


Рис. 10. Схема расположения линий характеристического спектра вольфрама (К-серия).

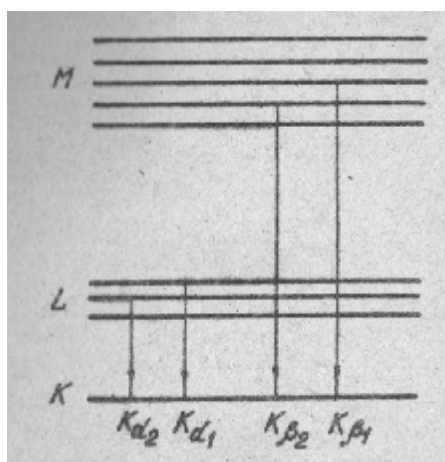


Рис. 11. Квантовые переходы, порождающие рентгеновские спектры

Вероятность $L_3 \rightarrow K$ перехода максимальна, и $K_{\alpha 1}$ линия обладает наибольшей интенсивностью. Интенсивность $K_{\alpha 2}$ линий составляет, соответственно, 50 и 20% от интенсивности $K_{\alpha 1}$ линии. Остальные линии К - серии имеют еще меньшую интенсивность и в рентгенографической практике не используются.

Рентгеновское излучение, порождаемое переходами электронов для L-, M-уровни, является длинноволновым, легко поглощается воздухом и окнами рентгеновской трубки и по этой причине также не применяется в рентгенофазовом анализе.

Интенсивность линий характеристического спектра в пределах 2-, 3-кратного превышения потенциала возбуждения определяется уравнением:

$$J_{\text{хар}} = i(U - U_{\text{возб}})^n$$

где $U_{\text{возб}}$ - потенциал возбуждения, U - напряжение на трубке, i - сила тока, проходящего через трубку, $1,6 < n < 2$.

Эмпирически установлен, что оптимальное соотношение между интенсивностью характеристического и сплошного спектров создается при превышении потенциала возбуждения в 4-5 раз.

3. Спектры поглощения. Рентгеновские лучи, проходя через исследуемое вещество, взаимодействуют с ним. Известны следующие типы взаимодействия: когерентное рассеяние, некогерентное рассеяние, фотоэффект и образование пары электрон - позитрон.

При когерентном рассеянии рентгеновские кванты отталкиваются электронами атомов исследуемого вещества без какого-либо изменения энергии. Длина волны рассеиваемого излучения, естественно, остается неизменной. Рассеянные кванты концентрируются по определенным направлениям, образуя дифракционную картину, на основании которой получают сведения о структуре и фазовом составе исследуемого вещества.

При некогерентном рассеянии (эффект Комптона) рентгеновские кванты, сталкиваясь с электронами атомов исследуемого вещества, передают им часть своей энергии и рассеиваются по всем направлениям. Рассеянное излучение имеет более длинные волны по сравнению с первичным излучением. С увеличением угла рассеяния (от 0 до 90°) длина волны возрастает. Интенсивность рассеянного излучения тем выше, чем легче рассеивающие атомы и слабее связь их электронов с ядром атома. Некогерентное рассеяние является составляющей вредного фона, вуалирующего рентгенограмму.

При фотоэффекте рентгеновские кванты сталкиваются с электронами атомов исследуемого вещества и тратят часть своей энергии на "вырывание" электронов (фотоэлектронов) из атома. Остальная часть энергии квантов передается этим фотоэлектронам. Возбужденный атом возвращается в невозбужденное состояние и испускает квант с меньшей энергией. В результате возникает флуоресцентное (вторичное) излучение, или Оже-электрон (вторичный фотоэффект). В рентгенофазовом анализе флуоресцентное излучение, также как некогерентное рассеяние, является источником вредного фона, вуалирующего рентгенограмму.

Образование электронно-позитронных пар происходит в том случае, когда кванты с энергией, превышающей $2mc^2$ (1,02 МэВ), пролетают в непосредственной близости к атомным ядрам. С увеличением энергии рентгеновских квантов потери на образование электронно-позитронных пар, в отличие от потерь на рассеяние и фотоэлектронное поглощение, растут.

Благодаря описанным выше процессам интенсивность рентгеновских лучей, проходящих через вещество, ослабляется в соответствии с законом:

$$J = J_0 e^{-\mu t}$$

где J_0 и J - интенсивности падающего и прошедшего лучей, t - толщина слоя вещества, μ - линейный коэффициент ослабления. Коэффициент ослабления является суммой коэффициентов поглощения τ (следствие фотоэффекта и образования электронно-

позитронных пар) и коэффициент рассеяния σ (следствие когерентного и некогерентного рассеяния):

$$\mu = \tau + \sigma$$

Для малых энергий рентгеновских лучей и атомов с зарядом ядра $Z > 5$ коэффициент ослабления практически равен коэффициенту поглощения и между ними не стоит делать различий.

В практике рентгенофазового анализа вместо линейных коэффициентов поглощения пользуются массовыми коэффициентами поглощения μ/ρ (ρ - плотность). Иногда применяется атомный (молекулярный) коэффициент поглощения $\mu(\rho M m_n)$ (M - молярная или молекулярная масса, m_n - масса атома водорода).

Ослабление рентгеновских лучей практически не зависит от межатомных связей, так как рентгеновские лучи взаимодействуют с электронами внутренних оболочек. В связи с этим массовый коэффициент поглощения любого сложного вещества можно рассчитать по формуле

где N - число элементов с массовыми коэффициентами поглощения μ/ρ , X_i - весовая доля i - го элемента.

Если известна химическая формула $A_{n1}^1, A_{n2}^2, A_{n3}^3$, то

$$\frac{m}{r} = \frac{\sum (\frac{m}{r})_i n_i M_i}{\sum n_i M_i}$$

где M_i - атомная масса элемента A_i .

Зависимость массового коэффициента поглощения от длины волны рентгеновского излучения и атомного номера элементов, входящих в состав исследуемого вещества, с хорошим приближением описывается формулой

$$\frac{m}{r} \approx KZ^3 l^3$$

Однако при определенных значениях длин волн, называемых краями поглощения, происходит скачкообразное уменьшение коэффициента поглощения (рис.12). Это объясняется следующим. Поглощение рентгеновских лучей в основном обусловлено выбивание электронов с внутренних или внешних оболочек атома. Если энергия излучения больше или равна энергии, необходимой для удаления электрона с данной оболочки (соответственно, $\lambda <$ края полосы поглощения), то поглощение происходит, и μ/ρ изменяется пропорционально λ^3 . Когда же энергия излучения меньше, чем энергия, необходимая для удаления электрона с данной оболочки (соответственно, $\lambda >$ края полосы поглощения), то поглощение происходит лишь за счет других более внешних оболочек, и μ/ρ резко падает. Например, при переходе через K - край полосы поглощения коэффициент поглощения уменьшается в 8 раз. Различают K , L , M и т.д. края полосы поглощения.

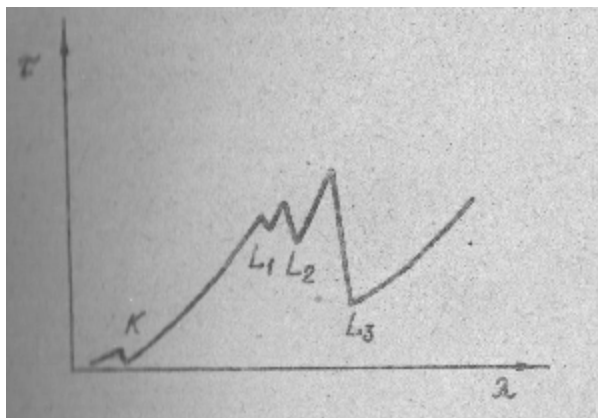


Рис. 12 Спектр поглощения рентгеновских лучей

Начиная с L полосы расщепляются, так как энергии различных подуровней этих оболочек несколько различны.

Характер спектров поглощения следует учитывать при выборе условий съемки рентгенограмм.

4. Дифракция на кристаллической решетке. Дифракционной решеткой для рентгеновских лучей является кристаллическая решетка. Кристаллическая решетка представляет собой пространственную сетку, в узлах которой располагаются атомы, ионы или молекулы.

Решетки Бравэ. В основе кристаллической решетки лежит элементарная ячейка, представляющая собой параллелепипед с характерным для данной решетки расположением атомов. В зависимости от соотношения величины (a, b, c) и взаимной ориентации (α, β, γ) ребер возможно существование 14 типов решеток Бравэ, распределяющихся по 7 сингониям. Различают примитивные P , базоцентрированные C , объемноцентрированные I и гранецентрированные F решетки (рис. 13). Соотношения параметров и углов между ребрами приведены в таблице 1.

Следует отметить, что одна решетка Бравэ не всегда исчерпывает собой все атомы (ионы) данного кристалла. Сложная структура кристаллов может быть представлена как совокупность нескольких решеток Бравэ, вдвинутых одна в другую.

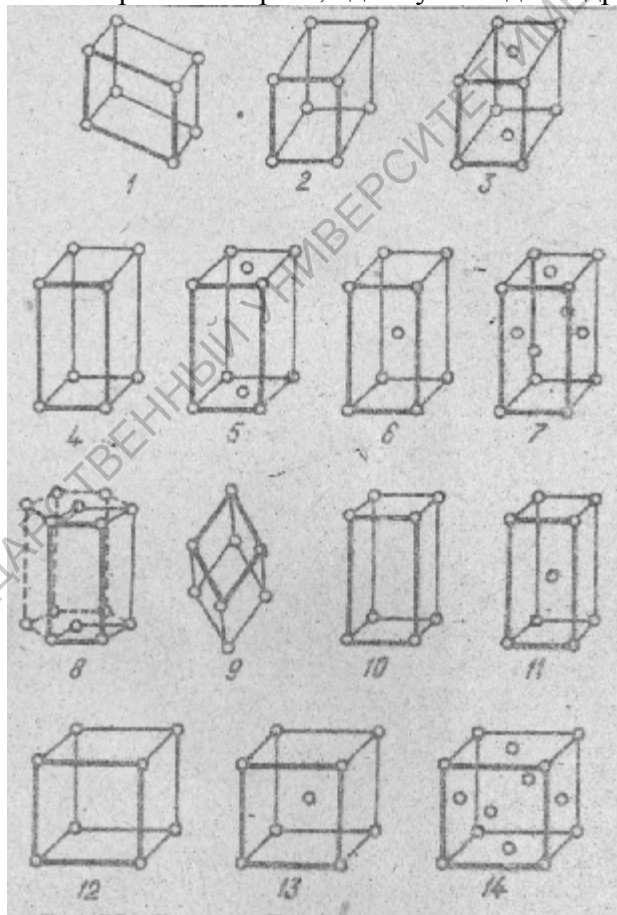


Рис. 13. Решетки Бравэ:

- 1 - триклинная, 2 - моноклинная примитивная, 3 - моноклинная базоцентрированная, 4 - ромбическая примитивная, 5 - ромбическая базоцентрированная, 6 - ромбическая объемноцентрированная, 7 - ромбическая (всесторонне) гранецентрированная, 8 - гексагональная, 9 - ромбоэдрическая, 10 - тетрагональная примитивная, 11 - тетрагональная объемноцентрированная, 12 - кубическая примитивная, 13 - кубическая объемноцентрированная, 14 - кубическая гранецентрированная

Таблица 1

Свойства решеток Бравэ

Симметрия	Линейные соотношения	Угловые соотношения	Кол-во в системе решеток	Позиции узлов	Число узлов в элементарной ячейке	Символ решетки
Кубическая	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	3	Узлы в вершинах	1	P
				Узлы в вершинах и один в центре	2	J
				Узлы в вершинах и в центрах всех граней	4	F
Тетрагональная	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	2	Узлы в вершинах Узлы в вершинах и один в центре	1 2	P J
Гексагональная	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	1	Узлы в вершинах	1	P
Тригональная	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	1	Узлы в вершинах	1	P
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	4	Узлы в вершинах	1	P
				Узлы в вершинах и один в центре	2	J
				Узлы в вершинах и в центрах граней A(100), или B(010), или C(001)	2	A B C
				Узлы в вершинах и в центрах всех граней	4	F
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	2	Узлы в вершинах Узлы в вершинах и в центрах граней A(100), или C(001), но не B(010)	1 2	P A C
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	Узлы в вершинах	1	P

Индексы Миллера. В решетке можно провести бесчисленное множество узловых плоскостей. Они обозначаются с помощью системы Миллера.

С целью определения индексов Миллера выберем систему координат, оси которой совпадают с тремя ребрами элементарной ячейки, начало координат находится в одном из узлов решетки, в котором пересекаются эти ребра (рис. 14). Осевые единицы соответствуют длине ребер кристаллической ячейки, т.е. масштаб по оси X – a , по оси Y – b и по оси Z – c . Пусть определяемая узловая плоскость пересекает по осям отрезки $m=AO/a$, $n=OB/b$, $p=OC/c$. Для случая, изображенного на рис.14, $m=4$, $n=2$, $p=3$. Три числа m , n , p вполне определяют положение плоскости S , но для получения индексов Миллера с этими числами необходимо сделать некоторые преобразования.

Составит отношение обратных величин осевых отрезков и выразим его через отношение трех наименьших чисел h , k , l , которые будут миллеровскими индексами плоскости:

$$h : k : l = 1/m : 1/n : 1/p . \quad (14)$$

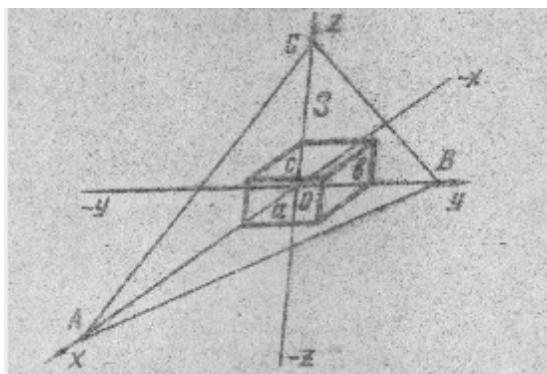


Рис. 14. Определение индексов Миллера

Для нахождения индексов h, k, l нужно отношение $1/m : 1/n : 1/p$ привести к общему наименьшему знаменателю и отбросить его; для нашего случая (рис.14), например:

$$1/m : 1/n : 1/p = 1/4 : 1/2 : 1/3 = 3/12 : 6/12 : 4/12 = 3 : 6 : 4$$

(15)

Таким образом, $h=3, k=6, l=4$.

Миллеровские индексы плоскостей заключаются в круглые скобки. Например, плоскость S символически обозначается (364) . Читается это обозначение: «три, шесть, четыре», а не «триста шестьдесят четыре». Отрезки m, n, p могут быть дробными, но индексы Миллера определяются целыми числами. Например:

$$m=1, n=1/2, p=1/3;$$

$$1/m : 1/n : 1/p = 1/1 : 1/(1/2) : 1/(1/3);$$

$$h=1, k=2, l=3.$$

Если плоскость параллельна какой-либо из осей, то индекс, соответствующей этой оси, будет равен $0 = 1/\infty$. Когда заданная плоскость проходит через начало координат ($m=0, n=0, p=0$), то для нахождения индексов Миллера нужно эту плоскость перенести параллельно самой себе, чтобы получить реальные осевые отрезки m, n, p . Если отрезок, отсекаемый по оси, имеет отрицательное значение, то соответствующий индекс Миллера тоже будет иметь отрицательный знак, который ставится не перед индексом, а над ним. Индексы Миллера задают не какую-то конкретную плоскость, а семейство параллельных плоскостей, поэтому индексы Миллера по существу определяют кристаллографическую ориентацию плоскости. На рис.15 приведены индексы Миллера для некоторых плоскостей кубической решетки.

Некоторые плоскости, различающиеся по индексам Миллера, являются эквивалентными в кристаллографическом и физическом отношениях. Например эквивалентными являются грани куба $100, 010, 001, 100, 010, 001$.

Кристаллографическая эквивалентность их проявляется в том, что эти плоскости совмещаются друг с другом при повороте вокруг осей координат на угол, кратный 90° .

Физическая эквивалентность проявляется в том, что эти плоскости обладают одинаковой структурой в расположении узлов решетки, а следовательно, и одинаковыми физическими свойствами. Семейство эквивалентных плоскостей обозначается фигурными скобками. Например, символом $\{111\}$ обозначается все семейство граней куба.

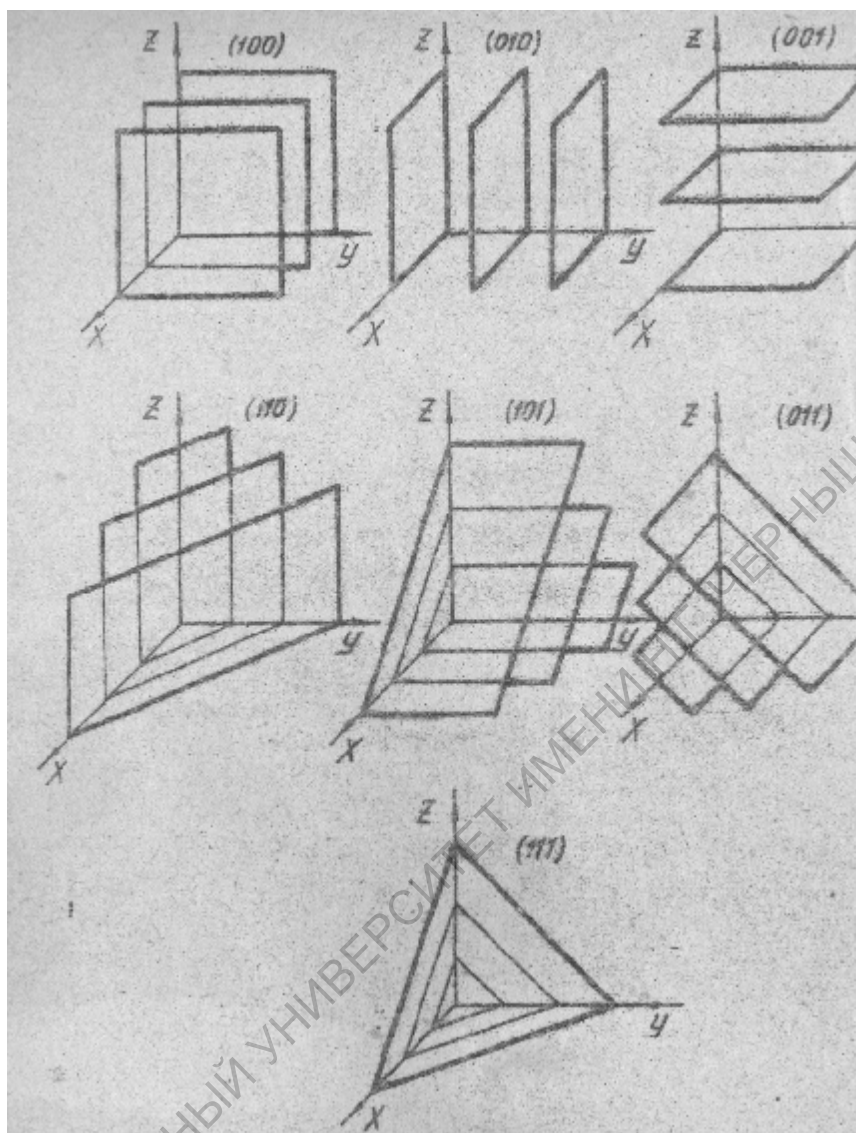


Рис.15. Индексы Миллера для некоторых плоскостей кубического кристалла (100, 010, 001 – плоскость куба, 110 – плоскость ромбического додекаэдра, 111 – плоскость октаэдра)

Уравнение Вульфа-Брэгга. Направим параллельные рентгеновские лучи под углом α на плоскости кристалла hkl , отстоящие друг от друга на расстоянии d_{hkl} . Рентгеновские лучи проникают вглубь кристалла и их отражение происходит не только от поверхности, но и от ниже лежащих плоскостей. Из рис.16,а видно, что каждый следующий луч, например 2, должен пройти на $2x$ больший путь по сравнению с предыдущим, в нашем примере, с лучом 1. На основании рис. 16,б делаем вывод, что

$$X = d \sin \theta. \quad (16)$$

Здесь θ - угол падения и отражения лучей.

Следует отметить, что не всякий угол α является углом, под которым возможно образование отраженного рефлекса. В связи с тем, что все лучи между фронтом падения и фронтом отражения проходят разные пути, то у фронта отражения они должны интерферировать. Таким образом, отраженный рефлекс может возникнуть лишь в том случае, если результирующая амплитуда всех лучей будет отлична от нуля и достаточно значительна по величине чтобы ее можно было зарегистрировать.

При отражении примитивной решеткой обнаруживается, что для этого $2x$ должно быть равным целому числу полуволн, или $n\lambda$. Тогда

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta. \quad (17)$$

В этом случае все лучи совпадают по фазе, фазовый угол равен 0° и создаются оптимальные условия для отражения (рис.16,г). Увеличим угол падения так, чтобы $2x$ стало $> \lambda$, например $1,25\lambda$. Тогда возникают лучи в противоположных фазах, а результирующая амплитуда каждой четырех лучей равна нулю (рис.16,в). Очевидно, что в этом случае произойдет полное погасание рефлексов.

Множитель $\sin\theta$ в уравнении (17) порядком спектра (или отражения). Так как

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}, \quad (18)$$

то (при данных λ и θ) в зависимости от значений $n\sin\theta$ принимает разные значения, пропорциональные этим числам (рис.17). Если для $n=1$, $\sin\theta=0,300$ ($\theta=17^\circ 27'$), то для $n=2$, $\sin\theta=0,600$ ($\theta=36^\circ 52'$), для $n=3$, $\sin\theta=0,900$ ($\theta=76^\circ 10'$). Для $n=4$, $\sin\theta > 1$, рефлекс невозможен.

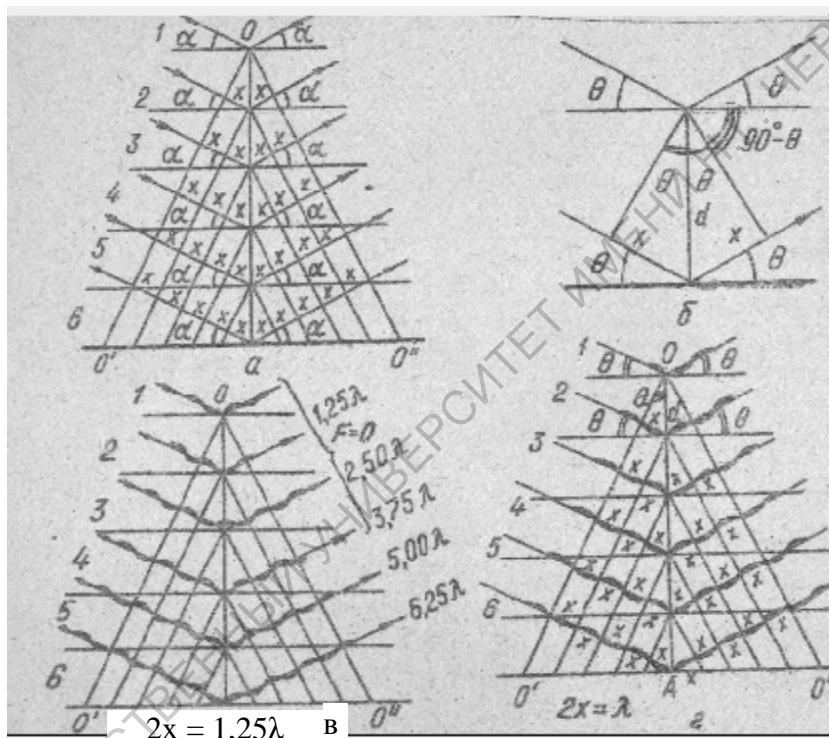


Рис.16. Вывод уравнения Вульфа-Брэгга
($00'$ - фронт падающих лучей, $00''$ - фронт отраженных лучей)

Уравнение (17) называется уравнением Вульфа-Брэгга. Оно является основным «рабочим» уравнением рентгенофазового анализа. С его помощью по экспериментально определяемым значениям углов отблеска θ рассчитываются межплоскостные расстояния d_{hkl} в кристаллической решетке фазы.

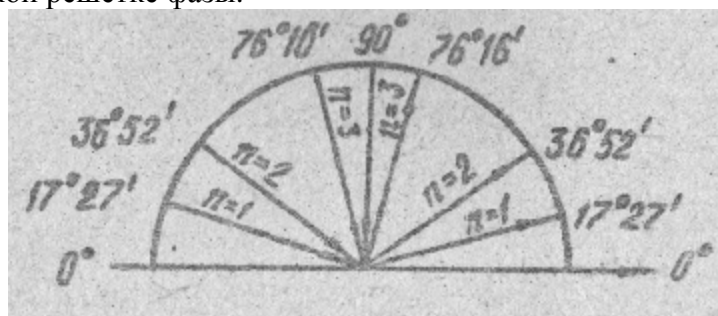


Рис.17. Значения $\sin\theta$ для $n = 1, 2, 3$

Глава 3. МЕТОДИКА РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

1. Приготовление образцов. Получение хороших рентгенограмм требует тщательной подготовки образцов для анализа. Степень измельчения должна быть достаточной для исключения систематических ошибок из-за эффекта микропоглощения и для уменьшения случайной ошибки, связанной с ориентировкой кристаллитов в образце. Вместе с тем степень измельчения не должна приводить к разрушению решетки и стеклообразованию.

При истирании образцов необходимо учитывать возможность протекания полиморфных превращений. Например, красный оксид ртути при растирании переходит в желтый оксид, а черный сульфид ртути при растирании с достаточным давлением – в красный сульфид ртути.

При растирании закаленной фазы может иметь место переход от скрытокристаллического к крупнокристаллическому состоянию. Может также измениться концентрация и характер дефектов кристаллической решетки и распределение примесей. Свойства твердофазных материалов исключительно сильно зависят от этого рода тонких деталей фазового состояния и строения. Поэтому почти во всех случаях приходится контролировать либо контролировать возможные при растирании процессы и их влияние на образец, либо выбирать методики, не требующие растирания, либо осуществлять и то и другое.

Обычно образцы измельчаются до прохождения через сито 060 / 10 000 отверстий на 1см^2 . Истирание целесообразно проводить в жидкой среде (воде, этаноле, ксилоле и т.п.).

При получении рентгенограмм фотометодом в цилиндрических камерах (типа РКД-57,3) образцу придается форма тонкого цилиндра диаметром 0,3-0,5 мм. С этой целью порошок наклеивается на стеклянную нить с помощью цапонлака. При исследовании металлов или сплавов можно воспользоваться проволокой из этих веществ. Следует, однако, помнить, что такие образцы могут оказаться текстурированными.

При съемке в камерах РКЭ и КРОС и при съемке на дифрактометре образцы готовятся в виде шлифов или путем наклеивания порошков на плоскую подложку. Если исследуемый объект химически неустойчив при обычных условиях, то образец готовится в боксах, наполненных инертным газом, и помещается в капилляр, прозрачный для рентгеновских лучей. Капилляр может быть изготовлен из боросиликатного стекла, коллодия. При исследовании на дифрактометре образец помещается в специальную кювету и закрывается целлофаном.

Как уже отмечалось, приготовление образцов может сопровождаться их текстурированием, т.е. преимущественной ориентацией кристаллитов. Это приводит к сильному искажению интенсивностей рефлексов при ионизационном методе и к неравномерному распределению интенсивностей вдоль рефлексов (разному для рефлексов с разными индексами) при фотографической регистрации спектра. При съемке металлов и их сплавов необходимо считаться с текстурой, вызванной механической обработкой (прокаткой, волочением и т.д.).

Причиной текстуры при съемке неметаллических объектов обычно является наличие спайности, параллельной некоторым плоскостям решетки. Особенно заметно это проявляется у веществ слоистой структурой. При растирании таких кристаллов образуются преимущественные пластинчатые кристаллики, которые в процессе приготовления образца для съемки ориентируются большей частью параллельно плоскости образца.

Для того чтобы уменьшить вероятность образования текстуры, применяется соответствующая методика приготовления образцов. Размеры кристаллитов должны быть возможно меньшими, а глубина кюветы держателя образцов (при съемке на дифрактометре) – достаточно большой.

Преимущественная ориентировка кристаллитов в образце может возникнуть при выравнивании поверхности образца уплотнением, от такого способа выравнивания следует отказаться, а с целью получения ровной поверхности образца удалять излишки материала из кюветы с помощью лезвия. Когда же преимущественная ориентировка возникает в тонком наружном слое, она особенно опасна для сильно поглощающих образцов. В таких случаях целесообразно разбавлять образец слабопоглощающей средой, например крахмалом, чтобы отражение проходило не только с поверхности образца, но и от внутренних слоев с хаотично ориентированными кристалликами.

2. Выбор условий съемки рентгенограмм. Для получения качественных рентгенограмм необходимо определить наиболее оптимальные условия их съемки.

Выбор метода регистрации рентгеновских лучей. При выборе метода регистрации в первую очередь исходят из имеющегося количества образца и его формы. Применение дифрактометра целесообразно в том случае, если имеется достаточно большое количество образца, а также когда необходимо определить размер кристаллитов или провести количественный рентгенофазовый анализ.

Выбор рентгеновской камеры. При выборе типа рентгеновской камеры руководствуются следующими соображениями. Если фаза относится к высшей и средней сингониям с небольшими параметрами элементарных ячеек (число рефлексов на рентгенограмме будет невелико), целесообразно использовать камеру РКД-57,3 мм. Если фаза относится к низшей сингонии и имеет большие параметры элементарной ячейки (большое число рефлексов на рентгенограмме), то съемка должна проводиться в камерах большого диаметра. В этом случае увеличивается разрешающая способность, однако возрастает и экспозиция. Проведение массовых анализов фазового состава лучше всего проводить в камере РКЭ. При определении параметров элементарных ячеек используется камера КРОС.

Выбор способа закладки рентгеновской пленки. На рис. 18 приведена схема получения рентгенограмм с помощью цилиндрической камеры типа РКД-57,3. Из этого рисунка видно, что рентгеновский луч попадает на поликристаллический образец, где отражается от атомной плоскости hkl . Если эта плоскость повернута по отношению к ходу луча на угол 2θ , то рефлекс в виде конуса лучей отражается под углом 2θ . Угол θ и является брэгговским углом. Его максимальная величина 90° . Соответствующий рефлекс должен был бы отражаться под углом 180° , т.е. по направлению к входному отверстию камеры. Практически максимальный угол θ , при котором удается получить рефлекс, не превышает $85-86^\circ$. При этом $2\theta=170^\circ$, значит, по обе стороны от центра входного отверстия на $2\theta=10^\circ$ лежит мертвая зона. Это же относится к выходному отверстию. Таким образом, практически удается получать рефлексы под брэгговскими углами от 5 до $85-86^\circ$.

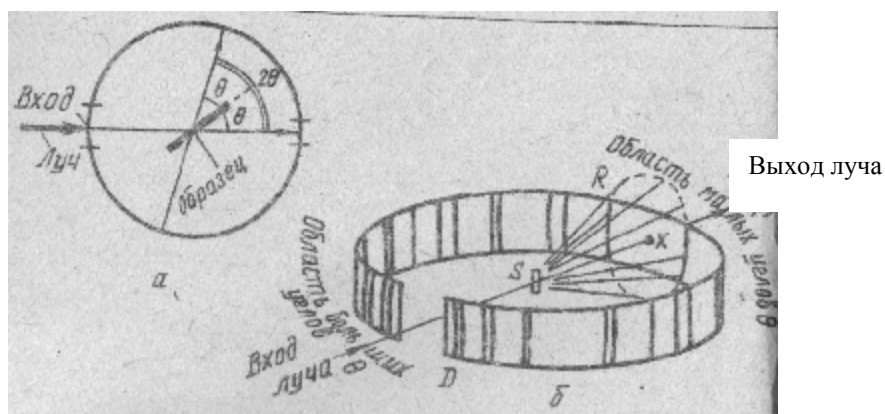


Рис.18. Схема получения рентгенограмм с помощью цилиндрической камеры:
 а - ход луча и рефлекса под брэгговским углом;
 б - расположение пленки в камере (симметричный способ).

В практике рентгеновского анализа используются три способа закладки рентгеновской пленки в камеру (рис.18,б; 19)

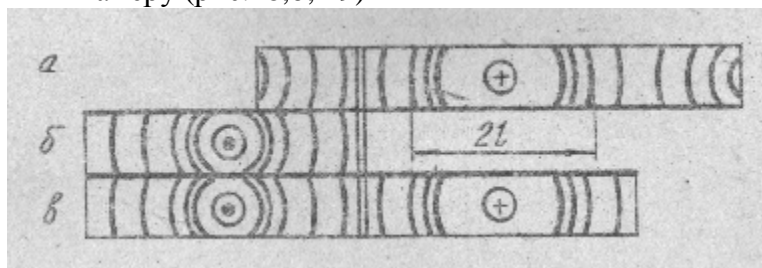


Рис.19. Различные способы закладки пленки:
а – симметричная, б – обратная, в – асимметричная

При симметричной закладке пленки используется пленка с одним отверстием в центре, у выхода луча (\oplus). Следовательно, ближе к отверстию лежат линии рефлексов под малыми углами θ . При обратной укладке пленки – пленка тоже с одним отверстием в центре, но у входа луча (\ominus). Следовательно, ближе к отверстию лежат линии рефлексов под большими углами θ . При асимметричной укладке – пленка с двумя отверстиями. Одно отверстие на входе луча, другое на выходе. Таким образом, пленка регистрирует рефлекссы как под малыми, так и под большими углами.

Отраженные конические рефлекссы оставляют на пленке более или менее изогнутые линии, обращенные выпуклостью к средним углам θ . Линии от рефлекссов под малыми углами повернуты вогнутой стороной к выходному отверстию, а линии от рефлекссов под большими углами повернуты вогнутой стороной к входному отверстию.

Симметричный способ закладки используется при проведении фазового анализа, обратный способ закладки применяется при определении параметров элементарных ячеек фаз. Применение асимметричного способа закладки позволяет с большой точностью осуществлять как фазовый анализ, так и определять параметры элементарных ячеек. Этот способ имеет преимущество и потому, что позволяет определить эффективный радиус камеры, что невозможно при симметричной и обратной закладке, так как длина пленки может измениться в процессе проявления и сушки.

Выбор излучения. При выборе рентгеновского излучения (анода рентгеновской трубки) следует учитывать три следующих фактора: а) разрешение рефлекссов на рентгенограмме; б) интенсивность рефлекссов; в) вуалирование пленки.

Предположим, что на рентгенограмме регистрируются два рефлекса от двух систем плоскостей с близкими межплоскостными состояниями d_1 и d_2 . Угловое расстояние между этими рефлекссами можно определить из уравнения Вульфа-Брэгга

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (19)$$

Дифференцируя, получим:

$$2\Delta d\sin\theta + 2d\cos\theta\Delta\theta = 0 \quad (20)$$

или

$$Dq = -\frac{Dd}{d} \operatorname{tg}q = \frac{l}{\sqrt{4d^2 - l^2}} \frac{Dd}{d}. \quad (21)$$

Здесь $\Delta d = d_2 - d_1$.

Из уравнения (21) видно, что расстояние между рефлекссами возрастает с увеличением длины волны рентгеновского излучения. Это обстоятельство следует учитывать при проведении фазового анализа многофазных объектов, когда возможно наложение рефлекссов от разных фаз, и при исследовании низкосимметричных веществ с большими параметрами элементарных ячеек, дающих богатую рефлекссами

рентгенограмму. В этих случаях предпочтительно использовать излучение хрома, железа, меди.

Вместе с этим следует учитывать и спектры поглощения рентгеновских лучей. Как уже отмечалось, возникновение K_α – линии спектра испускания связано с переходом электрона с L на K -уровень, а K_β – линии обусловлено переходом электрона с M на K -уровень. В свою очередь, K – край полосы поглощения обусловлен переходом электрона с K -уровня на первый свободный энергетический уровень атома, т.е. уровень, расположенный выше, чем L или M . В связи с этим длина волны K_α и K_β линий несколько больше, чем длины волн, соответствующие краю поглощения того же элемента. Поэтому при попадании K_α и K_β излучения на фазу, содержащую атомы того же элемента, что и вещество анода, спектр рентгеновского излучения находится справа от края поглощения (рис.20,а). Поглощение сравнительно невелико, рентгеновская флюоресценция незначительна, фон на рентгенограмме невелик и рефлексы будут иметь значительную интенсивность.

Если атомный номер элемента, входящего в состав исследуемой фазы, всего на единицу меньше, чем атомный номер материала анода, то сильно поглощается лишь K_β излучение ($\lambda_\beta < \lambda_{кр} < \lambda_\alpha$) (рис.20,б).

Если же разница в атомных номерах составляет 2 или 3 единицы, то и K_α -линия попадает в область сильного поглощения (рис.20,в) (для K_α -линий хрома, железа, кобальта, никеля, меди сильное поглощение наблюдается при разнице в атомных номерах 2 единицы, а для K_α -линии молибдена – при разнице в 3 единицы). В этих случаях излучение рентгеновской флюоресценции приводит к сильному вуалированию рентгенограмм (резкому возрастанию фона) и к уменьшению интенсивности рефлексов.

Практика показывает, что наиболее универсальным является CuK_α излучение. Излучение CuK_α невозможно применить практически лишь в случае, когда в исследуемой фазе содержится значительное количество железа.

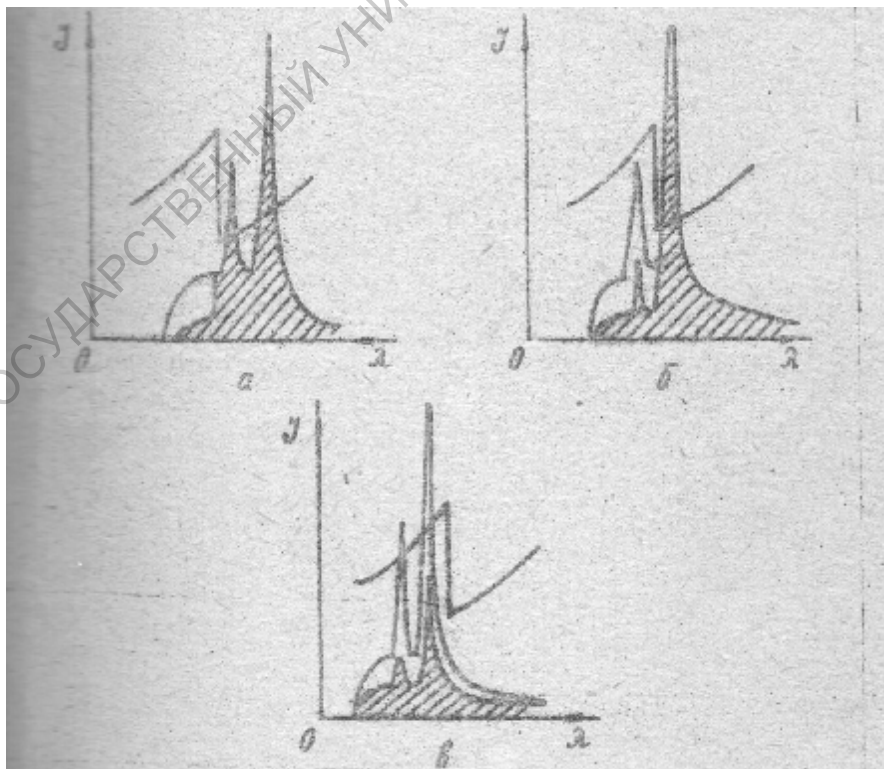


Рис.20. Изменение интенсивности в спектре рентгеновского излучения при прохождении через вещество:

а – фаза содержит атомы того же элемента, что и вещество анода; б – атомный номер элемента, входящего в состав фазы, на единицу меньше, чем атомный номер

материала анода; v – атомный номер элемента, входящего в состав фазы, на несколько единиц меньше, чем атомный номер вещества анода

Выбор селективного фильтра. Эффект селективного поглощения, рассмотренный выше, используется для отделения K_{α} -линии от сопровождающей ее K_{β} -линии. Если на пути лучей расположить тонкий слой вещества, содержащего атомы, край полосы поглощения которых лежит между K_{α} и K_{β} – линиями излучателя, то K_{β} -линия окажется ослабленной в несколько раз больше, чем K_{α} -линия. Для излучателей из хрома, железа, кобальта, никеля, меди порядковый номер вещества, из которого делается фильтр, должен быть на единицу меньше, чем атомный номер элемента анода. При работе с молибденовым излучением фильтром могут служить как соединения ниобия, так и циркония или их соединения (табл.2).

Таблица 2

Некоторые характеристики селективных фильтров

Материал анода	Материал фильтра	Ослабление K_{β} -линии в 600 раз	
		Толщина фильтра, мм	Кол-во вещества, г/см ²
<i>Cr</i> ($z=24$)	<i>V</i> ($z=23$)	0,016	0,009
<i>Fe</i> ($z=26$)	<i>Mn</i> ($z=25$)	0,016	0,012
<i>Co</i> ($z=27$)	<i>Fe</i> ($z=26$)	0,018	0,014
<i>Ni</i> ($z=28$)	<i>Co</i> ($z=27$)	0,018	0,015
<i>Cu</i> ($z=29$)	<i>Ni</i> ($z=28$)	0,021	0,019
<i>Mo</i> ($z=42$)	<i>Zn</i> ($z=40$)	0,108	0,069

Применение селективных фильтров значительно упрощает рентгенограмму, что особенно важно при исследовании низкосимметричных веществ и при проведении анализа многофазных объектов.

3. Получение и расчет рентгенограмм. При съемке фотометодом в цилиндрической камере типа РКД-57,3 образец в форме столбика толщиной 0,1-0,2 мм, полученного набиванием порошка в стеклянный капилляр или наклеиванием его на тонкий стеклянный волосок, устанавливается по оси камеры в держатель и центрируется. Камера с вложенной пленкой ставится на рентгеновский аппарат. С помощью светящегося в рентгеновском луче экрана проверяется правильность прохождения луча через камеру, после чего проводится съемка. При съемке образец обычно вращается, чтобы луч отражался от возможно большего количества плоскостей, отвечающих требованию уравнения Вульфа-Брэгга.

По окончании съемки рентгенограмма проявляется и сушится. Расстояние $2l$ между симметричными линиями промеряется с помощью компаратора или измерительной линейки. Промер производится либо по внешнему краю, либо по середине линии. В измеренное $2l$ внешнее или $2l$ среднее вносится поправка на диаметр столбика образца $2r$ по уравнению:

$$2l_{испр} = 2l_{внеш} - 2\beta \cos^2 \theta, \quad (22)$$

или

$$2l_{испр} = 2l_{средн.} - 2\beta \cos^2 \theta, \quad (23)$$

Обозначив $2l$ исправленное как $2l_0$, рассчитываем брэгговский угол:

$$\theta^{\circ} = \frac{2l_0}{4R} \text{ рад} = \frac{2l_0}{4R} 57,3^{\circ} = \frac{L_0}{4R} 57,3^{\circ} \quad (24)$$

Очевидно, что если эффективный диаметр камеры $2R$ равен 57,3 мм, то

$$\theta^{\circ} = \frac{2l_0}{r} \cdot \frac{57,3^{\circ}}{57,3^{\circ}} = \frac{2l_0}{r}, \quad (25)$$

т.е. угол θ , выраженный в градусах, равен половине расстояния между симметричными линиями, выраженного в миллиметрах.

При асимметричной закладке пленки легко контролируется эффективный радиус камеры R . Измеряя расстояния между внутренними и наружными линиями двух пар симметричных рефлексов (рис.21) и найдя среднее арифметическое, сразу получаем полуокружность камеры (т.е. расстояние между центрами входного и выходного отверстий Y). Делением на π находим радиус камеры R .

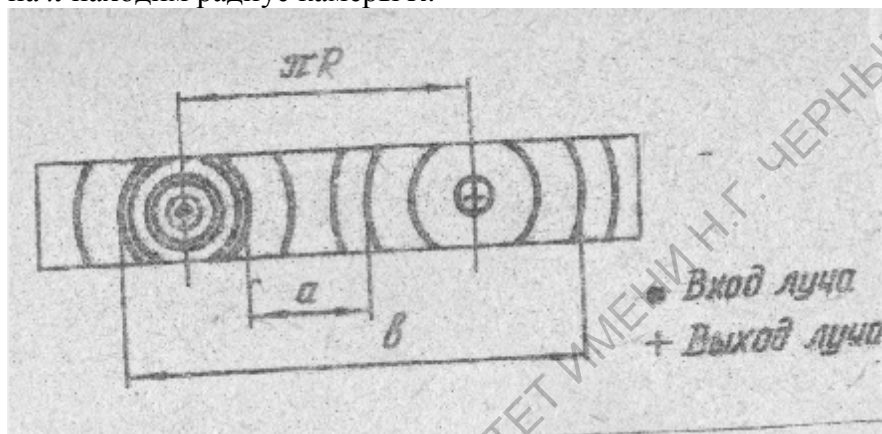


Рис.21. Определение эффективного радиуса камеры при асимметричной закладке пленки

При использовании фотометода и камеры типа КРОС кассета с пленкой ставится перпендикулярно ходу луча у входного отверстия (рис.22,а). На пленку, естественно, попадают только рефлексы, отвечающие брэгговским углам $\theta > 45^{\circ}$. Конические рефлексы составляют на плоском диске пленки кольца. Для расчета углов отражения полное кольцо не нужно, его радиус можно измерить по малой части дуги. Поэтому обычно в таких камерах кассета для пленки имеет закрываемые шторками 12 окошек, делящих диск пленки на 12 секторов. Открывая по два противоположных сектора, можно на одной и той же пленке сделать шесть снимков, позволяющих сравнить, например, шесть образцов твердых растворов. Или можно снять один и тот же образец при разных температурах и т.п. (рис.22,б).

В таких камерах образец может быть установлен далеко от планки и без ущерба для последней подвергаться физическим воздействиям, например нагреванию. Образец обычно наносится в виде порошка на вращающийся диск или устанавливается на этот диск в виде шлифа.

После нахождения углов θ по уравнению (24), зная значения λK_{α} падающего луча, по уравнению (17) определяют значения d . С этой целью надо либо рассчитать синусы углов θ и по ним значения d , либо воспользоваться таблицами [1], в которых рассчитаны и табулированы значения d по найденным θ . Полученные данные сводятся в таблицы, например таблица 3.

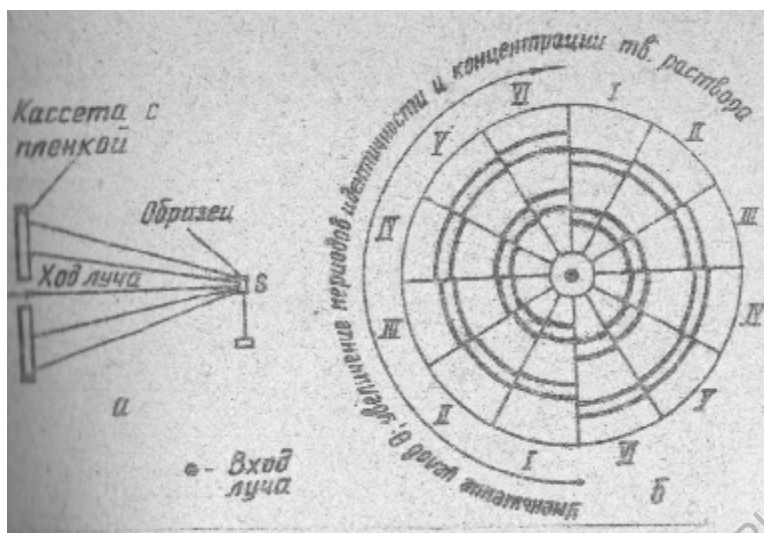


Рис.22. Метод съемки в камере типа КРОС:
а – схема эксперимента, б – рентгенограмма

Таблица 3

Характеристика образца Ge ($CuK_{\alpha} = 1,5418\text{Å}$)

№ линий п/п	θ	$\sin\theta$	d	hkl	Интенсивность		Фаза
					эксперимент	теоретическая	
1	$13^{\circ} 39'$	0,236	3,2657	111	100	100	
2	$22^{\circ} 39'$	0,385	2,8280	200	82	68	

Если расчет ведется по таблицам [1,2], то графа $\sin\theta$ опускается.

При получении рентгенограммы с помощью дифрактометра расчеты по формулам (22 – 25) опускаются, так как значения брэгговских углов автоматически регистрируются на рентгенограмме (рис.23).

Следующим этапом расчета рентгенограммы является определение интенсивностей рефлексов. При фотографической регистрации рентгеновская пленка фотометрируется с помощью микрофотометров, например МФ-4.

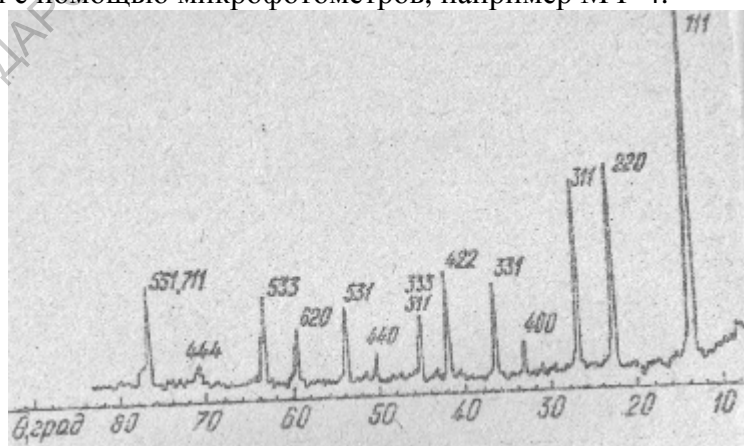


Рис.23. Рентгенограмма германия, полученная с помощью дифрактометра (над рефлексами указаны индексы интерференции hkl)

При использовании дифрактометра процесс фотометрирования исключается, так как интенсивность рефлексов автоматически регистрируется на диаграммной ленте (рис.23).

Интенсивность рефлексов может определять как линейная величина и как интегральная. В первом случае – это расстояние от уровня фона до максимума рефлекса, во втором – это площадь рефлекса определяемая с помощью планиметра или взвешиванием вырезанного рефлекса на аналитических весах. Рефлекс с максимальной площадью или максимальным весом принимается равным 100%. Остальные оцениваются относительно него.

При получении рентгенограммы с помощью дифрактометра допускается написание значений межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов непосредственно над рефлексами.

ГЛАВА 4 Индексирование дифрактограмм кубической, тетрагональной и гексагональной сингоний

Прежде, чем рассмотреть индексирование дифрактограмм, следует сформулировать правила геометрического погашения:

1. Для примитивных решеток (P), у которых атомы или ионы находятся только в узлах кристаллической решетки, разрешены любые тройки чисел hkl. Это значит, что какую бы серию параллельных плоскостей мы не взяли, всегда найдется такое значение $\sin\theta$, что произойдет дифракция рентгеновского излучения.
2. Для объемно-центрированных решеток (J), у которых атомы или ионы находятся не только в узлах кристаллической решетки, но и в центре на пересечении телесных диагоналей, накладывается следующее ограничение: $h + k + l = 2n$, где $n=1.2.3$ и т.д., т.е. четное число.
3. Для гранецентрированных решеток (F), у которых атомы или ионы находятся в узлах кристаллической решетки и в центре каждой грани, накладывается следующее ограничение: h, k, l должны быть либо нечетными, либо четными (0 считается четным)

Индексирование дифрактограмм кубической сингонии

Индексирование дифрактограмм кубической сингонии не представляет трудностей, т.к. в ней длины ребер $a = b = c$, и углы $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Кубическая сингония имеет три вида решеток: примитивную (P), объемно-центрированную (J) и гранецентрированную (F).

Квадратичная форма кубической сингонии имеет вид: $\frac{1}{d_{h,k,l}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$, где a – параметр

элементарной ячейки, а h,k,l – индексы Миллера. Упростим это уравнение, обозначив

$N = h^2 + k^2 + l^2$; $A = 1/a^2$; тогда уравнение примет вид: $\frac{1}{d_{h,k,l}^2} = N \cdot A$.

Индексирование осуществляется следующим образом:

1. Определяем $d_{h,k,l}$; эта работа облегчается тем, что существуют таблицы Гилляра, где приведены соотношения между углом θ и $d_{h,k,l}$.
2. Затем составляем таблицу, имея в виду, что кубическая сингония имеет три вида решеток – P, J и F.

Допустим, имеем 12 линий.

№ линии	$d_{h,k,l}$	$\frac{1}{d_{h,k,l}^2}$	$N = h^2 + k^2 + l^2$	Тип решетки		
				P	J	F
1	d_1	$\frac{1}{d_{h_1,k_1,l_1}^2}$	1	100	-	-

2	d_2	$\frac{l}{d_{h_2, k_2, l_2}^2}$	2	110	110	-
3	d_3	$\frac{l}{d_{h_3, k_3, l_3}^2}$	3	111	-	111
4	d_4	$\frac{l}{d_{h_4, k_4, l_4}^2}$	4	200	200	200
5	d_5	$\frac{l}{d_{h_5, k_5, l_5}^2}$	5	210	-	-
6	d_6	$\frac{l}{d_{h_6, k_6, l_6}^2}$	6	211	211	-
7	d_7	$\frac{l}{d_{h_7, k_7, l_7}^2}$	запрещенное число	запрещенное число		
8	d_8	$\frac{l}{d_{h_8, k_8, l_8}^2}$	8	220	220	220
9	d_9	$\frac{l}{d_{h_9, k_9, l_9}^2}$	9	221	-	-
10	d_{10}	$\frac{l}{d_{h_{10}, k_{10}, l_{10}}^2}$	10	310	310	-
11	d_{11}	$\frac{l}{d_{h_{11}, k_{11}, l_{11}}^2}$	11	311	-	311
12	d_{12}	$\frac{l}{d_{h_{12}, k_{12}, l_{12}}^2}$	12	222	222	222

3. Проверяем N от 1 до 12; следует помнить, что для $N \leq 30$, запрещенными числами являются 7, 15, 23, 28.

4. Используя правило геометрического погашения находим, для каких решеток может быть реализовано данное N.

5. Далее находим соотношение $\frac{l}{d_{h_i, k_i, l_i}^2} : \frac{l}{d_{h_1, k_1, l_1}^2} = N_i : N_1$, где i – номер линии. В этом случае

получается ряд целых чисел – 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12. Но не всегда первая линия – 100; поэтому в ряду целых чисел некоторые числа могут отсутствовать. Если получается ряд целых чисел с отсутствием некоторых, то у нас **кубическая сингония с примитивной решеткой**.

Для объемно-центрированной решетки первой линией является 110 ($N_1 = 2$). Тогда получится ряд 2, 4, 6, 8, 10, 12, т.е. ряд четных чисел. (признак **кубической сингонии с объемно-центрированной решеткой**)

Для **кубической сингонии с гранецентрированной решеткой** получается следующий ряд чисел: 3, 4, 8, 11, 12, т.е. две линии вместе, пробел, одиночная линия, еще пробел и еще две линии вместе.

Более подробно рассмотрим индцирование на конкретных примерах:

1. SiC

№ линии (i)	$d_{h,k,l}$ Å	$\frac{l}{d_{h,k,l}^2}$	$\frac{l}{d_{h_i, k_i, l_i}^2} : \frac{l}{d_{h_1, k_1, l_1}^2}$	N	h, k, l
----------------	---------------	-------------------------	---	---	---------

1	2,51	0,159	1	3	111
2	2,17	0,212	1,3	4	200
3	1,54	1,422	2,65	8	220
4	1,31	0,583	3,67	11	311
5	1,255	0,635	4	12	222
6	0,998	1,004	6,3	19	331
7	0,972	1,058	6,65	20	420
8	0,887	1,271	8	24	422

Если соотношение $\frac{1}{d_{h_i,k_i,l_i}^2} : \frac{1}{d_{h_1,k_1,l_1}^2}$ получается не целым числом, а при умножении на 2 или

3 получается целое число, то данную операцию следует произвести. В данном случае все числа умножаются на 3. Тогда получается ряд целых чисел – 3, 4, 8, 11, 12, 19, 20, 24. Такой ряд говорит нам, что это **кубическая сингония с гранецентрированной решеткой (F)**.

$\frac{1}{d_{h_i,k_i,l_i}^2} = N_i \cdot A$; $N_1 = 3$; $\frac{1}{d_{h_1,k_1,l_1}^2} = 0,159$, тогда $A = 0,159/3 = 0,053$. Тогда

$$a = \sqrt{\frac{1}{A}} = \sqrt{\frac{1}{0,053}} = 4,34 \text{ \AA}$$

2. Cu₃Au

№ линии (i)	$d_{h,k,l}$ \AA	$\frac{1}{d_{h,k,l}^2}$	$\frac{1}{d_{h_i,k_i,l_i}^2} : \frac{1}{d_{h_1,k_1,l_1}^2}$	N	h, k, l
1	3,75	0,071	1	1	100
2	2,65	0,142	2	2	110
3	2,17	0,212	3	3	111
4	1,88	0,283	4	4	200
5	1,676	0,356	5	5	210
6	1,531	0,427	6	6	211
7	1,326	0,569	8	8	220

Получили ряд целых чисел – 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 – следовательно, это **кубическая сингония с примитивной решеткой (P)**.

A можно определить по любой из линий, учитывая значение N.

Если $N = 1$, то $\frac{1}{d_{h_1,k_1,l_1}^2} = 0,071 = A$, $a = \sqrt{\frac{1}{A}} = \sqrt{\frac{1}{0,071}} = 3,75 \text{ \AA}$

3. Mo

№ линии (i)	$d_{h,k,l}$ \AA	$\frac{1}{d_{h,k,l}^2}$	$\frac{1}{d_{h_i,k_i,l_i}^2} : \frac{1}{d_{h_1,k_1,l_1}^2}$	N	h, k, l
1	2,225	0,202	1	2	110
2	1,574	0,404	2	4	200
3	1,285	0,606	3	6	211
4	1,1127	0,801	4	8	220
5	0,9952	0,99	5	10	310
6	0,909	1,21	6	12	222
7	0,8411	1,414	7	14	321

Получили ряд целых чисел – 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7; в ряду присутствует запрещенное число 7, следовательно, необходимо умножить все цифры ряда на 2. В результате получается ряд четных чисел (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14), значит - это **кубическая сингония с объемно-центрированной решеткой (J)**.

Если $N = 2$, то $\frac{1}{d_{h_1, k_1, l_1}^2} = 0,202 = 2A$, $a = \sqrt{\frac{1}{A}} = \sqrt{\frac{1}{0,101}} = 3,15 \text{ \AA}$

Индексирование дифрактограмм тетрагональной сингонии

В тетрагональной сингонии параметр $a = b \neq c$.

Данная сингония имеет два типа решеток – P и J. Квадратичная форма тетрагональной сингонии имеет вид:

$$\frac{1}{d_{h,k,l}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{т.е. имеется два неизвестных – } a \text{ и } c)$$

Упростим уравнение, введя следующие обозначения: $N = h^2 + k^2$; $A = 1/a^2$; $C = 1/c^2$. Тогда уравнение примет вид:

$$\frac{1}{d_{h,k,l}^2} = NA + Cl^2$$

Далее поступаем следующим образом: допустим, мы имеем 11 линий. Наверняка, среди них найдутся линии типа $hk0$, т.е. $l = 0$ (100, 200, 220, 320 и т.д.). Тогда квадратичная

форма будет иметь вид: $\frac{1}{d_{h,k,l}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2}$. Составляем таблицу:

№ линии	$d_{h,k,l}$	$\frac{1}{d_{h,k,l}^2}$	$N = h^2 + k^2$	Тип решетки	
				P	J
1	d_1	$\frac{1}{d_{h_1, k_1, l_1}^2}$	1	100	-
2	d_2	$\frac{1}{d_{h_2, k_2, l_2}^2}$	2	110	110
3	d_3	$\frac{1}{d_{h_3, k_3, l_3}^2}$	4	200	200
4	d_4	$\frac{1}{d_{h_4, k_4, l_4}^2}$	5	210	-
5	d_5	$\frac{1}{d_{h_5, k_5, l_5}^2}$	8	220	220
6	d_6	$\frac{1}{d_{h_6, k_6, l_6}^2}$	9	300	-
7	d_7	$\frac{1}{d_{h_7, k_7, l_7}^2}$	10	310	310
8	d_8	$\frac{1}{d_{h_8, k_8, l_8}^2}$	13	320	-
9	d_9	$\frac{1}{d_{h_9, k_9, l_9}^2}$	16	400	400
10	d_{10}	$\frac{1}{d_{h_{10}, k_{10}, l_{10}}^2}$	17	410	-

11	d_{11}	$\frac{1}{d_{h_1, k_1, l_1}^2}$	18	330	330
----	----------	---------------------------------	----	-----	-----

Далее находим соотношение $\frac{1}{d_{h_i, k_i, l_i}^2} : \frac{1}{d_{h_1, k_1, l_1}^2} = N_i : N_1$, где i – номер линии. В этом случае

получается ряд целых чисел – 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, 16, 17, 18, при этом число **3** в ряду всегда отсутствует.

Следовательно, это **тетрагональная сингония с примитивной решеткой**.

В объемно-центрированной решетке линия 100 запрещена, а первой линией является 110.

Тогда в результате нахождения аналогичных соотношений $\frac{1}{d_{h_i, k_i, l_i}^2} : \frac{1}{d_{h_1, k_1, l_1}^2} = N_i : N_1$,

получается ряд целых четных чисел – 2, 4, 8, 10, 16, 18.

В обоих случаях A находится по любой из линий с учетом значения N (для примитивной

решетки – $A = \frac{1}{d_{h_1, k_1, l_1}^2}$; для объемно-центрированной – $A = \frac{1}{2d_{h_2, k_2, l_2}^2}$).

Но, в тетрагональной сингонии есть линии, где $l \neq 0$, и их тоже необходимо учесть.

В этом случае используем полный вид квадратичной формы: $\frac{1}{d_{h, k, l}^2} = NA + Cl^2$.

В роли A выступает $\frac{1}{d_{h_1, k_1, l_1}^2}$ для примитивной решетки и $\frac{1}{2d_{h_2, k_2, l_2}^2}$ для объемно-

центрированной решетки.

Если $l = 1$, то $Cl^2 = C$; $l = 2$, $Cl^2 = 4C$; $l = 3$, $Cl^2 = 9C$ и т.д. ($l = 4$ бывает редко). Т.к. для $l \neq 0$

$\frac{1}{d_{h_i, k_i, l_i}^2}$ принимает нецелочисленные значения, то для нахождения C необходимо найти

разницу между нецелочисленными линиями hkl и линиями $hk0$, для которых $\frac{1}{d_{h_i, k_i, l_i}^2}$

принимает целочисленные значения. Наиболее часто встречающееся число, в котором значащая цифра появляется только во 2-м знаке после запятой, принимается за C , а затем это число проверяется для всех нецелочисленных линий. Рассмотрим данное правило на конкретном примере:

1. Mo_2V

№ линии (i)	$\frac{1}{d_{h, k, l}^2}$	$\frac{1}{d_{h_i, k_i, l_i}^2} : \frac{1}{d_{h_1, k_1, l_1}^2}$	$N = h^2 + k^2$	h, k, l
1	0,065	1	2 (A)	110
2	0,133	2	4 (A)	200
3	0,178	2,74	0	002
4	0,207	3,18	5	211
5	0,243	3,74	2	112
6	0,264	4	8 (A)	220
7	0,309	4,7	4	202
8	0,327	5	10 (A)	310
9	0,450	8,92	8	222

Все целочисленные значения в графе 3 соответствуют линиям $hk0$, в которых $l = 0$. В остальных (нецелочисленных линиях) $l \neq 0$. Все целочисленные значения графы 3 умножаются на 2, в результате получается ряд целых чисел: 2, 4, 8, 10. Число 3 отсутствует, следовательно – это **тетрагональная сингония с объемно-центрированной решеткой**.

$$N = 2; A = \frac{1}{2d_{h_1, k_1, l_1}^2} = 0,065/2 = 0,033$$

Для нецелочисленных линий находим разницу между $\frac{1}{d_{h_i, k_i, l_i}^2} - 2A \left(\frac{1}{d_{h_1, k_1, l_1}^2}\right), 4A \left(\frac{1}{d_{h_2, k_2, l_2}^2}\right), 8A \left(\frac{1}{d_{h_6, k_6, l_6}^2}\right)$ и $10A \left(\frac{1}{d_{h_8, k_8, l_8}^2}\right)$.

3-я линия: $0,178 \left(\frac{1}{d_{h_3, k_3, l_3}^2}\right) - 0,065 (2A) = 0,113$
 $0,178 - 0,133 (4A) = \mathbf{0,045}$

4-я линия: $0,207 \left(\frac{1}{d_{h_4, k_4, l_4}^2}\right) - 0,065 = 0,142$
 $0,207 - 0,133 = 0,077$

5-я линия: $0,243 \left(\frac{1}{d_{h_5, k_5, l_5}^2}\right) - 0,065 = 0,178$
 $0,243 - 0,133 = 0,110$

7-я линия: $0,309 \left(\frac{1}{d_{h_7, k_7, l_7}^2}\right) - 0,065 = 0,244$
 $0,309 - 0,133 = 0,176$
 $0,309 - 0,263 (8A) = \mathbf{0,045}$

9-я линия: $0,450 \left(\frac{1}{d_{h_9, k_9, l_9}^2}\right) - 0,065 = 0,385$
 $0,450 - 0,133 = 0,317$
 $0,450 - 0,263 = 0,187$
 $0,450 - 0,327 (10 A) = 0,123$

Таким образом, дважды встречается число **0,045**. Предположим, что это C, и проверяем его для всех нецелочисленных линий.

3-я линия: $0,178 = 0,033 (A) * N_3 + 0,045 (C) * l^2$

Допустим $l = 1$, тогда $N = 4$. Значит, линия (hkl) может быть 201, но в объемно-центрированной решетке такого не может быть, т.к. сумма нечетная.

Предполагаем, что $l = 2$, $N = 0$. Это соответствует линии 002 (такая линия может быть).

4-я линия: $0,207 = 0,033N_4 + 0,045l^2$.

Если $l = 1$, то $N \approx 5$. Тогда получается линия 211

5-я линия: $0,243 = 0,033N_5 + 0,045l^2$.

$l = 1$, $N = 6 \rightarrow$ подобрать $h^2 + k^2$ не получится;

$l = 2, N = 1,97 \approx 2 \rightarrow$ линия 112

7-я линия: $0,309 = 0,033N_7 + 0,045l^2$.

$l = 1, N = 8 \rightarrow$ линии 221 не может быть (нечетная сумма)

$l = 2, N = 4 \rightarrow$ линия 202 (может быть)

9-я линия: $0,450 = 0,033N_9 + 0,045l^2$.

$l = 1, N = 12,3 \rightarrow$ нецелочисленное N (не может быть)

$l = 2, N = 8 \rightarrow$ линия 222 (может быть)

Далее находим значение параметров a и c :

$$a = \sqrt{\frac{l}{A}} = \sqrt{\frac{l}{0,033}} = 5,51 \text{ \AA}$$

$$c = \sqrt{\frac{l}{C}} = \sqrt{\frac{l}{0,045}} = 4,71 \text{ \AA}$$

2. TiO_2

№ линии (i)	$d_{h,k,l}$	$\frac{l}{d_{h,k,l}^2}$	$\frac{l}{d_{h_i,k_i,l_i}^2} : \frac{l}{d_{h_j,k_j,l_j}^2}$	$N = h^2 + k^2$	h, k, l
1	3,24	0,095	1	2 (A)	110
2	2,49	0,161	1,60	2	111
3	2,29	0,191	2,01	4 (A)	2,00
4	2,05	0,238	2,5	5 (A)	2,10
5	1,62	0,381	4	8 (A)	220
6	1,485	0,454	4,78	8	221
7	1,449	0,476	5	10 (A)	310
8	1,355	0,544	5,76	10	3,11

Для увеличения количества целочисленных линий все целые числа в столбце 4 умножили на 2. В результате получили ряд чисел – 2, 4, 5, 8, 10. Отсутствует число 3, следовательно, это **тетрагональная сингония с примитивной решеткой**.

Определяем A : $N=2, A = \frac{l}{2d_{h_i,k_i,l_i}^2} = 0,095/2 = 0,048$

Находим C по аналогии с примером 1:

2-я линия: $0,161 - 0,095 = \mathbf{0,066}$

6-я линия: $0,454 - 0,095 = 0,359$

$$0,454 - 0,191 = 0,263$$

$$0,454 - 0,238 = 0,216$$

$$0,454 - 0,381 = 0,073$$

8-я линия: $0,544 - 0,095 = 0,449$

$$0,544 - 0,191 = 0,353$$

$$0,544 - 0,238 = 0,306$$

$$0,544 - 0,381 = 0,163$$

$$0,544 - 0,476 = \mathbf{0,068}$$

Таким образом, дважды встречается число **0,066** (приблизительно), принимаем его за C .

Тогда:

2-я линия: $0,161 = 0,048N_2 + 0,066l^2$

Если $l=1, N = 1,98 \approx 2 \rightarrow$ линия 111.

6-я линия: $0,454 = 0,048N_6 + 0,066l^2$
 $l = 1, N = 8,08 \approx 8 \rightarrow$ линия 221

8-я линия: $0,544 = 0,048N_8 + 0,066l^2$
 $l = 1, N = 9,96 \approx 10 \rightarrow$ линия 311

Далее находим значение параметров a и c :

$$a = \sqrt{\frac{l}{A}} = \sqrt{\frac{1}{0,048}} = 4,56 \text{ \AA}$$

$$c = \sqrt{\frac{l}{C}} = \sqrt{\frac{1}{0,045}} = 3,89 \text{ \AA}$$

Индексирование дифрактограмм гексагональной сингонии

В гексагональной сингонии $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$.

Данная сингония имеет только примитивный тип решетки.

Квадратичная форма гексагональной сингонии выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{d_{h,k,l}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Упростим данное уравнение:

$$A = 4/(3a^2); N = h^2 + hk + k^2; C = 1/c^2.$$

Тогда уравнение примет вид:

$$\frac{1}{d_{h,k,l}^2} = AN + Cl^2$$

Подход аналогичен тому, что применялся в случае тетрагональной сингонии.

Вначале находим значения для линий $hk0$, где $l = 0$.

№ линии	$d_{h,k,l}$	$\frac{1}{d_{h,k,l}^2}$	$N = h^2 + hk + k^2$	Тип решетки
				P
1	d_1	$\frac{1}{d_{h_1,k_1,l_1}^2}$	1	100
2	d_2	$\frac{1}{d_{h_2,k_2,l_2}^2}$	3	110
3	d_3	$\frac{1}{d_{h_3,k_3,l_3}^2}$	4	200
4	d_4	$\frac{1}{d_{h_4,k_4,l_4}^2}$	9	300
5	d_5	$\frac{1}{d_{h_5,k_5,l_5}^2}$	12	220
6	d_6	$\frac{1}{d_{h_6,k_6,l_6}^2}$	13	310
7	d_7	$\frac{1}{d_{h_7,k_7,l_7}^2}$	16	400
8	d_8	$\frac{1}{d_{h_8,k_8,l_8}^2}$	19	320

9	d_9	$\frac{1}{d_{h_9, k_9, l_9}^2}$	21	410
10	d_{10}	$\frac{1}{d_{h_{10}, k_{10}, l_{10}}^2}$	27	330

Далее находим соотношение $\frac{1}{d_{h_i, k_i, l_i}^2} : \frac{1}{d_{h_1, k_1, l_1}^2} = N_i : N_1$, где i – номер линии. В этом случае получается ряд целых чисел – 1, 3, 4, 9, 12, 13, 16, 19, 21, 27, при этом число **2** в ряду всегда отсутствует. (признак **гексагональной сингонии**).

Более подробно рассмотрим ее на примере ZnS.

№ линии (i)	$d_{h,k,l}$	$\frac{1}{d_{h,k,l}^2}$	$\frac{1}{d_{h_i, k_i, l_i}^2} : \frac{1}{d_{h_1, k_1, l_1}^2}$	$N = h^2 + hk + k^2$	h, k, l
1	3,309	0,091	1	1 (A)	100
2	3,128	0,102	1,12	0	002
3	2,925	0,117	1,29	1	101
4	2,273	0,194	2,13	1	102
5	1,911	0,274	3,01 \approx 3	3 (A)	110
6	1,764	0,321	3,53	1	103
7	1,654	0,366	4,02 \approx 4	4 (A)	200
8	1,630	0,376	4,13	3	112
9	1,599	0,391	4,30	4	201

Исходя из целочисленных значений в столбце 4, получаем ряд чисел: 1, 3, 4. Число 2 отсутствует, следовательно, это гексагональная сингония.

Определяем A:

$$A = \frac{1}{d_{h_1, k_1, l_1}^2} = 0,091.$$

Находим разницу между значениями $\frac{1}{d_{h_i, k_i, l_i}^2}$ и целочисленными значениями (A, 3A и 4A):

2-я линия: $0,102 - 0,091 = \underline{\underline{0,011}}$

3-я линия: $0,117 - 0,091 = \underline{\underline{0,026}}$

4-я линия: $0,194 - 0,091 = 0,103$

6-я линия: $0,321 - 0,091 = 0,230$

$0,321 - 0,274 = 0,047$

8-я линия: $0,376 - 0,091 = 0,285$

$0,376 - 0,274 = 0,102$

$0,376 - 0,366 = 0,010$

9-я линия: $0,391 - 0,091 = 0,300$

$0,391 - 0,274 = \underline{\underline{0,117}}$

$0,391 - 0,366 = \underline{\underline{0,025}}$

Наиболее часто встречаются числа 0,011 и 0,026. Проверяем для меньшего числа (C = 0,011).

2-я линия: $0,102 = 0,091N_2 + 0,011l^2$

$l=1, N=1 \rightarrow$ подходит линия 101

$$3\text{-я линия: } 0,117 = 0,091N_2 + 0,011l^2$$

$$l = 1, N = 1,18 \text{ (не подходит)}$$

$$l = 2, N = 0,85 \text{ (не подходит)}$$

$$l = 3, N = 0,3 \text{ (не подходит)}$$

Т.о., для этой линии выбранное значение C не подходит!

$$4\text{-я линия: } 0,194 = 0,091N_4 + 0,011l^2$$

$$l = 1, N = 2 \text{ (не подходит)}$$

$$l = 2, N = 1,69 \text{ (не подходит)}$$

$$l = 3, N = 1,14 \text{ (не подходит)}$$

Т.о., для этой линии выбранное значение C не подходит!

$$6\text{-я линия: } 0,321 = 0,091N_6 + 0,011l^2$$

$$l = 1, N = 0,1 \approx 0 \text{ (подходит 001)}$$

$$8\text{-я линия: } 0,376 = 0,091N_8 + 0,011l^2$$

$$l = 1, N = 4,02 \approx 4 \text{ (подходит 201)}$$

$$9\text{-я линия: } 0,391 = 0,091N_9 + 0,011l^2$$

$$l = 1, N = 4,18 \text{ (не подходит)}$$

$$l = 2, N = 3,85 \text{ (не подходит)}$$

$$l = 3, N = 3,3 \text{ (не подходит)}$$

$$l = 4, N = 2,53 \text{ (не подходит)}$$

Т.о., для этой линии выбранное значение C не подходит!

Поскольку для трех линий $C = 0,011$ не подходит, проверяем $C = 0,026$.

$$2\text{-я линия: } 0,102 = 0,091N_2 + 0,026l^2$$

$$l = 1, N = 0,84 \text{ (не подходит)}$$

$$l = 2, N = 0 \text{ (линия 002)}$$

$$3\text{-я линия: } 0,117 = 0,091N_2 + 0,026l^2$$

$$l = 1, N = 1 \text{ (линия 101)}$$

$$4\text{-я линия: } 0,194 = 0,091N_4 + 0,026l^2$$

$$l = 1, N = 1,8 \text{ (не подходит)}$$

$$l = 2, N = 1 \text{ (линия 102)}$$

$$6\text{-я линия: } 0,321 = 0,091N_6 + 0,026l^2$$

$$l = 1, N = 3,3 \text{ (не подходит)}$$

$$l = 2, N = 2,38 \text{ (не подходит)}$$

$$l = 3, N = 0,96 \approx 1 \text{ (линия 103)}$$

$$8\text{-я линия: } 0,376 = 0,091N_8 + 0,026l^2$$

$$l = 1, N = 3,8 \text{ (не подходит)}$$

$$l = 2, N = 2,99 \approx 3 \text{ (линия 112)}$$

$$9\text{-я линия: } 0,391 = 0,091N_9 + 0,026l^2$$

$$l = 1, N = 4 \text{ (линия 201)}$$

Следовательно, для всех линий подошло $C = 0,026$.

Далее находим значение параметров a и c :

$$a = \sqrt{\frac{l}{A}} = \sqrt{\frac{4}{3 \cdot 0,091}} = 3,82 \text{ \AA}$$

$$c = \sqrt{\frac{1}{c}} = \sqrt{\frac{1}{0,026}} = 6,2 \text{ \AA}$$

Глава 5. ПРАКТИКА РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Качественный рентгенофазовый анализ. Задача качественного рентгенофазового анализа заключается в определении числа фаз, входящих в состав исследуемого образца, и идентификации этих фаз. Каждая фаза характеризуется своим набором рефлексов на рентгенограмме, располагающимися под строго определенными углами и имеющими определенную интенсивность.

Таким образом, рентгенограмма многофазового образца должна рассматриваться как сумма рентгенограмм отдельных фаз. В связи с этим качественный рентгенофазовый анализ сводится к сравнению рентгенограмм индивидуальных соединений, входящих в состав данного образца, с эталонными рентгенограммами.

Эталонные рентгенограммы (значения J и d) систематизированы в различных справочниках [2-6]. Из них наиболее полным является порошковая дифракционная картотека *JCPDS* [6]. Здесь рентгенографические данные для каждого вещества занесены на отдельную карточку (табл. 7).

Таблица 7

Схема карточки из картотеки *JCPDS*

№ карточки		J и d линий, приведенных в ключе	Название и формула вещества					
d								
J	J_1							
Условия съемки, ссылка на источник		d	J/J_1	hkl	d	J/J_1	hkl	
Параметры решетки и другие кристаллографические данные								
Оптические данные								
Условия получения образца, данные химического анализа								

Картотека *JCPDS* снабжена двумя указателями – предметным и «ключом». Если валовый химический состав известен, то задача сводится к сопоставлению рентгенографических данных J и d/n исследуемого образца с данными для возможных химических соединений.

В этом случае пользуются предметным указателем. Если данных о химическом составе нет, то идентификация веществ осуществляется с помощью «ключа». Для ключа отбираются три наиболее характерных межплоскостных расстояния в области сравнительно больших d ($8 - 2 \text{ \AA}$) с высокой интенсивностью линий.

Вещества группируются по величинам первого характерного межплоскостного расстояния (например, вещества с характерным $d = 3,03$ помещаются в группу от 3,00 до 3,04). Внутри группы вещества располагаются в порядке уменьшения второго характерного межплоскостного расстояния. Третье значение необходимо для предварительного отбора веществ.

Предварительный отбор по ключу позволяет выбрать группу в 5 – 10 веществ. Более полные данные для этих веществ приведены в отдельных карточках, номера которых наряду с названием и формулой вещества находятся в ключе. Следует, однако, отметить, что в этих случаях может возникнуть неоднозначность определения, так как изоструктурные вещества дают близкие рентгенограммы, мало отличающиеся по межплоскостным расстояниям и интенсивностям.

На пути качественного рентгенофазового анализа могут также возникнуть трудности, связанные с преимущественной ориентировкой кристаллов в образце, что приводит к искажению соотношения интенсивностей и даже исчезновению некоторых рефлексов. Следующая трудность возникает из-за плохой кристаллизации, когда на рентгенограмме остается лишь несколько «размытых» самых сильных линий. Возможно также присутствие в образце аморфных фаз, дающих лишь размытое гало. В многофазных образцах нередко происходит наложение рефлексов друг на друга, что резко затрудняет проведение качественного рентгенофазового анализа. В этих случаях рентгенофазовый анализ необходимо сочетать с другими методами фазового анализа.

При проведении качественного рентгенофазового анализа необходимо также принимать во внимание точность определения межплоскостных расстояний. В частности, межплоскостные расстояния на CuK_α – излучении могут быть определены со следующей точностью:

в области	$d = 5 - 3 \text{ \AA}$	$\Delta d = 0,02 - 0,008 \text{ \AA}$
в области	$d = 3 - 2 \text{ \AA}$	$\Delta d = 0,006 - 0,004 \text{ \AA}$
в области	$d = 2 - 1,5 \text{ \AA}$	$\Delta d = 0,004 - 0,002 \text{ \AA}$
в области	$d = 1,5 - 1 \text{ \AA}$	$\Delta d \leq 0,002 - 0,0005 \text{ \AA}$

2. Количественный рентгенофазовый анализ Количественный рентгенофазовый анализ основан на зависимости интенсивности рефлекса от содержания определяемой фазы в образце. Аналитически это можно представить в виде выражения

$$J_i = K_i \frac{m_i}{r_i \sum m_i \mu_i} \quad (38)$$

Здесь J_i – интенсивность рефлекса i -й фазы, K_i – коэффициент, зависящий от строения фазы и условий получения рентгенограмм; m_i , ρ_i и μ_i – содержание, плотность и массовый коэффициент поглощения i -й фазы.

Анализ объектов с постоянным множителем поглощения. Если определение фазы производится в полиморфном образце или в продуктах таких твердофазных реакций, когда валовый химический состав остается постоянным, тогда средний коэффициент поглощения является константой и выражение (38) можно записать:

$$J_i = K_i^1 m_i \quad (39)$$

Коэффициент K_i^1 определяется путем съемки образца с известным содержанием искомой фазы. Можно также построить линейный график по нескольким точкам, сняв рентгенограммы нескольких эталонных образцов.

Анализ двухфазных объектов. Проанализируем двухфазные объекты при условии, что $\mu_1 \neq \mu_2$. Тогда зависимость интенсивности рефлекса от содержания фазы запишется следующим образом:

$$J_1 = K_1 \frac{m_1}{r_1 (m_1 \mu_1 + m_2 \mu_2)} \quad (40)$$

Путем съемки ряда эталонных образцов, включая образец, содержащий 100% определяемой фазы, можно построить градуировочный график, изображенный на рис. 24.

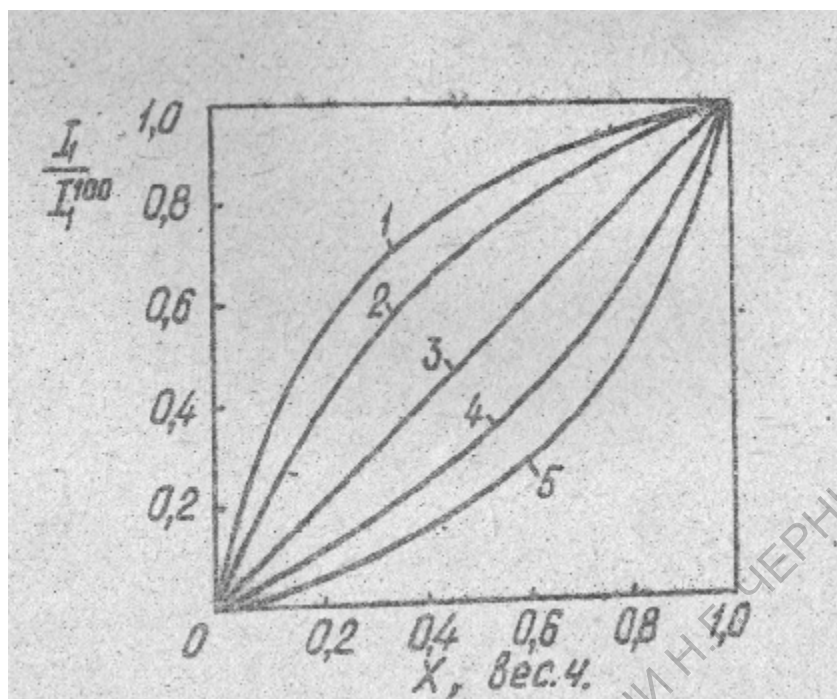


Рис.24 Зависимость формы градуировочного графика от отношения коэффициента поглощения определяемой фазы μ_1 и вмещающей среды μ_2
 (1 - $\mu_1/\mu_2=4$; 2 - $\mu_1/\mu_2=2,5$; 3 - $\mu_1/\mu_2=1$; 4 - $\mu_1/\mu_2=0,5$; 5 - $\mu_1/\mu_2=0,25$)

Количественный рентгенофазовый анализ двухфазной системы можно провести также путем определения отношения интенсивностей рефлексов обеих фаз:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{K_1 \frac{m_1}{r_1 m_1}}{K_2 \frac{m_2}{r_2 m_2}} = K_{1,2} \frac{m_1}{1 - m_1} \quad (41)$$

$K_{1,2}$ находят съемкой одного эталонного образца. Возможно также построение градуировочного графика съемкой нескольких эталонных образцов.

Анализ многофазных образцов. При исследовании многофазных образцов ($\mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \mu_n$) целесообразно использовать метод внутреннего стандарта или метод добавления определяемой фазы.

Сущность первого заключается в следующем. В образец вводится стандартное вещество. После съемки рентгенограммы измеряются интенсивности рефлексов определяемой фазы и стандарта:

$$J_i = K_i \frac{m_i}{r_i m_i} : J_{\text{стандарт}} = K_{cm} \frac{m_{cm}}{r_{cm} m_{cm}} \quad (42)$$

Затем определяется отношение интенсивностей:

$$\frac{J_i}{J_{cm}} = \frac{K_i r_{cm} m_i}{K_{cm} r_i m_{cm}} = \text{const} \cdot m_i \quad (43)$$

K_{cm} находят путем съемки эталонного образца. Можно также построить эталонный прямолинейный график, снимая несколько эталонов с известным содержанием определяемой фазы и постоянным содержанием эталона (10 – 20 вес.%).

К стандартному веществу предъявляется ряд требований. В частности, оно должно быть чистым и устойчивым к воздействию атмосферных паров воды и углекислого газа. Коэффициент поглощения стандартного вещества должен быть близок к коэффициенту поглощения определяемой фазы. Аналитические рефлексы стандарта и эталона должны быть близко расположенными на рентгенограмме и иметь сравнимую интенсивность. Образец должен тщательно перетираться и перемешиваться, чтобы проба была представительной.

В том случае, когда введение внутреннего стандарта по каким-либо причинам нежелательно, используют метод добавления определяемой фазы. Измерив отношение интенсивностей рефлексов определяемой фазы в любой другой фазе, присутствующей в образце, получим:

$$\frac{J_i}{J_e} = K_{ie} \frac{m_i}{m_e} \quad (44)$$

Затем добавим n_i количество определяемой фазы и определим отношение интенсивностей:

$$\left(\frac{J_i}{J_e}\right)^I = K_{ie} \frac{m_i + n_i}{I + n_i} \cdot \frac{I + n_i}{m_e} = K_{ie} \frac{m_i + n_i}{m_e} \quad (45)$$

Теперь используя отношения (45) и (44), получим:

$$\left(\frac{J_i}{J_e}\right)^I : \left(\frac{J_i}{J_e}\right) = I + \frac{n_i}{m_i} \quad (46)$$

Из уравнения (46) можно получить m_i . Возможно также построение градуировочного графика при съемке эталона с различным содержанием добавляемой фазы.

Анализ при наложении дифракционных рефлексов определяемых фаз. Если на рефлекс J_i определяемой фазы накладывается рефлекс J_{icm} внутреннего стандарта, то необходимо измерить суммарную интенсивность и отнести ее к интенсивности хорошо разрешенного рефлекса стандартного вещества J_{Icm} . Поскольку интенсивность J_i -го дифракционного рефлекса стандарта J_{icm} пропорциональна интенсивности I-го рефлекса стандарта J_{Icm} , то получим

$$\frac{J_i + aJ_{Icm}}{J_{Icm}} = K_{xi} + a \quad (47)$$

т.е. и в этом случае может быть построен прямолинейный градуировочный график, не проходящий через начало координат, и для его построения нужно по крайней мере две точки. Коэффициент a может быть определен из рентгенограммы эталона.

3. **Рентгенофазовый анализ как метод определения типа твердого раствора.**

Твердые растворы принято делить на три типа: а) замещения, б) внедрения и в) вычитания.

Если компоненты раствора обладают одинаковым типом кристаллической решетки, близкими размерами структурных единиц и химически индифферентны, то они образуют твердые растворы, построенные по типу замещения. В этом случае атомы одного компонента замещают атомы другого компонента в узлах его кристаллической решетки.

Если атомы одного из компонентов сильно отличаются по размерам от атомов другого компонента и их размеры соизмеримы с размерами междоузлий последнего, то возникают твердые растворы, поостренные по типу внедрения. В том случае, когда часть узлов в кристаллической решетке оказывается вакантной, фазы рассматриваются как твердые растворы вычитания. В них роль второго компонента выполняют вакансии (рис. 25).

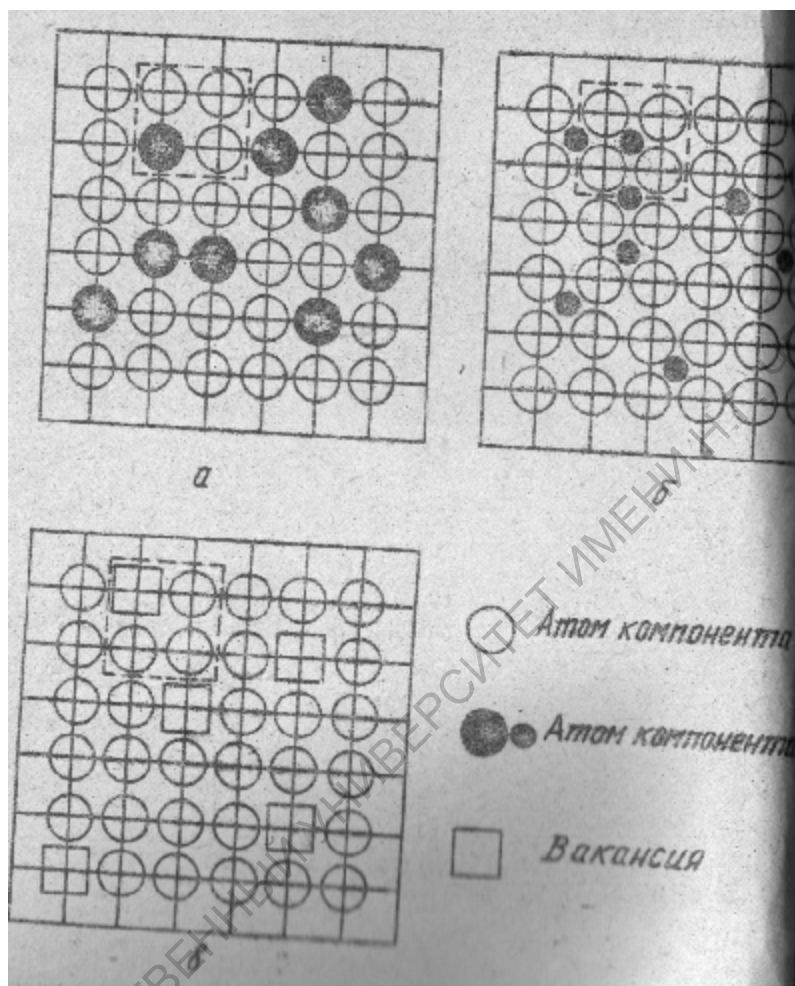


Рис. 25 Структура твердых растворов замещения (а), внедрения (б), вычитания (в) (штрихами выделена условная элементарная ячейка)

На рис.25 задача определения типа твердого раствора сводится к определению числа частиц, содержащихся в одной элементарной ячейке. В элементарной ячейке твердого раствора замещения число частиц окажется равным числу частиц в элементарной ячейке компонентов.

В твердом растворе внедрения число частиц, приходящееся на элементарную ячейку возрастает, а число частиц в элементарной ячейке твердого раствора вычитания уменьшится по сравнению с чистыми компонентами.

Число частиц в элементарной ячейке можно найти, исходя из ее объема и данных о плотности твердого раствора, определенной, например, пикнометрическим методом.

Масса элементарной ячейки может быть определена как

$$M = \rho V, \quad (48)$$

где ρ – плотность твердого раствора, а V – объем его элементарной ячейки.

С другой стороны,

$$M = nm_{cp}. \quad (49)$$

Здесь n – число частиц, приходящихся на одну элементарную ячейку твердого раствора, m_{cp} – средняя масса частицы, равная

$$A_{cp} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}, \quad (50)$$

где A_{cp} – средневзвешанный атомный вес, а $1,66 \times 10^{-24} \text{ г} = 1/16$ массы атома кислорода.

Таким образом,

$$M = \rho V = n A_{cp} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}. \quad (51)$$

Отсюда

$$n = \frac{V_{cp}}{A_{cp} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}} \quad (52)$$

Если химический состав твердого раствора выражен в атомных процентах p_1, p_2, p_3 и т.д., то

$$A_{cp} = \frac{r_1 A_1 + r_2 A_2 + \dots}{100} \quad (53)$$

Если p_1, p_2 и т.д. – весовые проценты, то

$$A_{cp} = \frac{100}{\frac{P_1}{A_1} + \frac{P_2}{A_2} + \dots} \quad (54)$$

Формулы, необходимые для расчета объемов элементарных ячеек для разных сингоний, приведены в табл. 8.

Таблица 8

Формулы расчета объемов элементарных ячеек

Сингония	Формула
Триклинная	$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 a - \cos^2 b - \cos^2 g + 2 \cos a \cdot \cos b \cdot \cos g}$
Моноклинная	$V = abc \sin \beta$
Ромбическая	$V = abc$
Тригональная	$V = a^2 \sqrt{1 + 3 \cos^2 a + 2 \cos^3 a}$
Тетрагональная	$V = a^2 c$
Гексагональная	$V = a^2 c \sin 120^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$
Кубическая	$V = a^3$

Рентгенофазовый анализ как метод определения содержания компонентов в твердом растворе. Изменение содержания компонентов в твердом растворе приводит к изменению параметров его элементарной ячейки. Это изменение происходит с правилом Вагарда. Согласно правилу Вагарда при образовании твердых растворов период идентичности является линейной функцией атомных концентраций C_A и C_B компонентов решетки А и В, имеющих периоды идентичности a_A и b_B , т.е.

$$a = C_A a_A + C_B a_B \quad (55)$$

Если решетки не кубические, то это правило может быть выражено аналогично, но вместо периодов идентичности фигурируют объемы элементарных ячеек или межатомные расстояния. Правило Вагарда обычно соблюдается неточно, и возникают положительные или отрицательные отклонения (рис. 26). Наименьшие отклонения бывают в случае разбавленных твердых растворов.

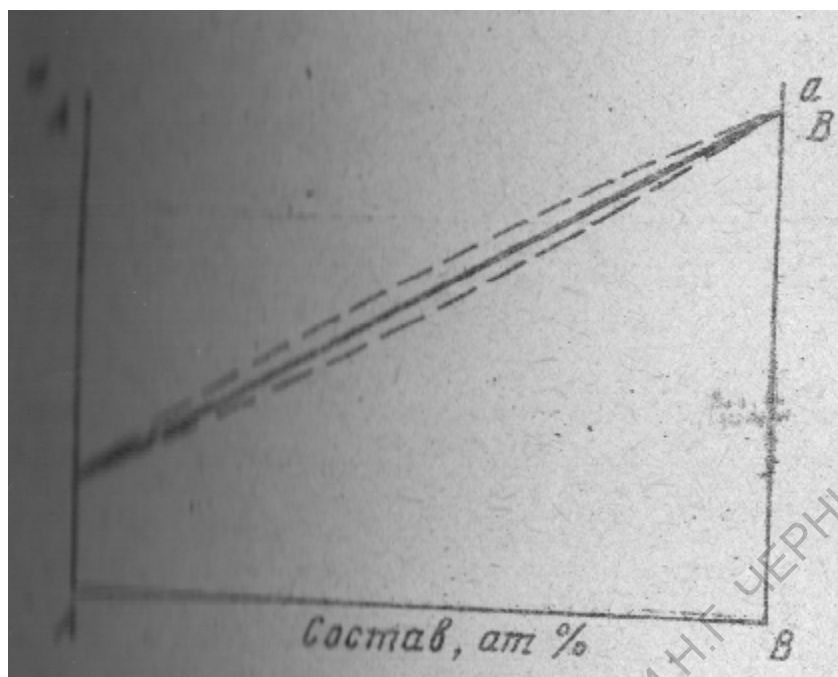


Рис. 26. Зависимость периода идентичности от состава твердого раствора

Таким образом, если получен образец, например, в результате неравновесной кристаллизации, то по значению его параметров, используя уравнение (55) или графическую зависимость (рис.26), можно определить содержание компонентов в бинарном твердом растворе.

5. Рентгенофазовый анализ как метод определения химической неоднородности твердых растворов. Изменение периода идентичности твердого раствора при изменении его концентрации позволяет изучать неоднородность неравновесных твердых растворов. О химической неоднородности можно судить уже по виду рентгенограмм (рис.27).

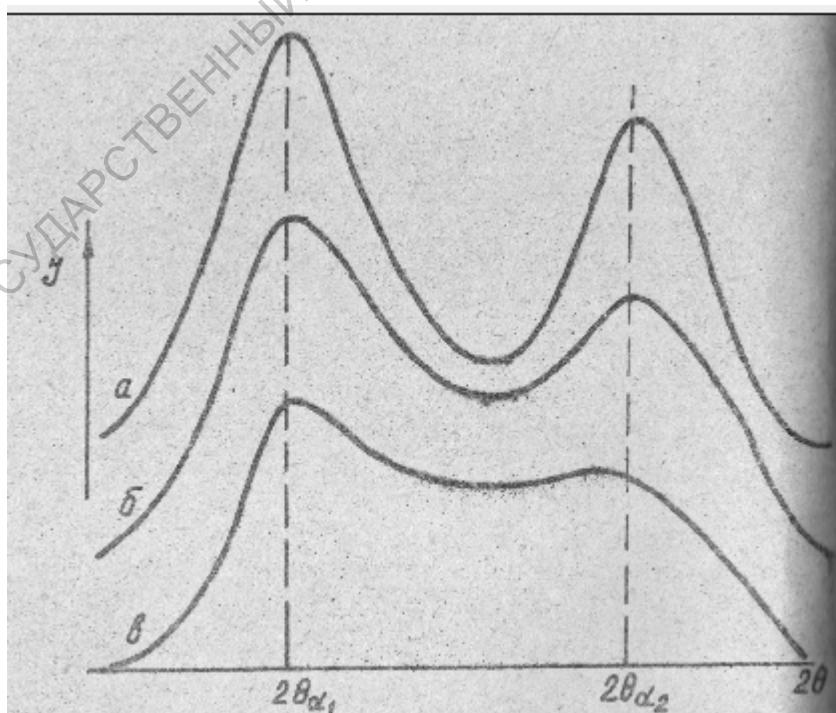


Рис.27. Интерференционные рефлексы (III) германия (а) и химически неоднородных растворов германия с 3% Si (б) и с 7% Si (в)

Если при высокой температуре в твердом растворе концентрация одного из компонентов выше, чем при комнатной температуре, то в зависимости от режима охлаждения можно получить закаленный или отожженный (равновесный) образец. Если образец недостаточно отожжен и не пришел в равновесное состояние, то в разных точках твердого раствора может наблюдаться разная концентрация растворенного компонента. Иными словами, возникает флуктуация концентраций, а значит, и флуктуация периодов идентичности. Чем больше степень отклонения от равновесного состояния, тем больше напряженность решетки, тем сильнее колебания значений d_{hkl} и степень размытости интерференционного рефлекса. Этот эффект особенно отражается на линиях, полученных под большими углами. Вместо расщепления дублетов, например $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, получается очень широкая линия, которая, как и размытие других линий, является одним из признаков напряженного состояния решетки.

6. Рентгенофазовый анализ как метод определения типа распада пересыщенных твердых растворов. Рентгенофазовый анализ процессов старения показал, что в общем случае эти процессы расчлняются на ряд качественно различающихся стадий.

На рис. 28 приведена характерная кривая распада твердого раствора кремния и алюминия при 491К. При растворении кремния в алюминии период решетки алюминия уменьшается. Закаленный твердый раствор имел период $a=4,046$ вместо 4,049 у чистого алюминия. Очевидно, что распад должен сопровождаться ростом периода идентичности. Из рисунка видно, что первые минуты отпуска (от точки а до точки б) период идентичности не изменяется. Эта стадия носит название инкубационного подготовительного периода. Затем в течение очень короткого времени по всему объему идет интенсивный самопроизвольный распад (точки б-с). Хотя такой распад не приводит к равновесной концентрации, наступает «коллоидное равновесие», которое обусловлено повышенной растворимостью дисперсной выделившейся фазы в основном металле. Только по мере укрупнения кристалликов этой фазы (коагуляции) идет дальнейший распад, но чрезвычайно медленно.

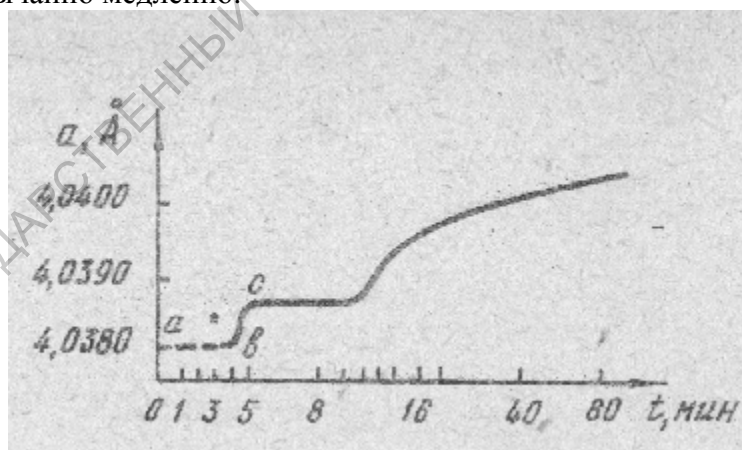


Рис.28. Изменение периода решетки твердого раствора при старении сплава (Т старения 491 К)

В рассмотренном случае самопроизвольный распад сразу же охватывает весь объем стареющего сплава. Концентрация твердого раствора с течением времени постепенно падает от исходной, отвечающей закаленному раствору, до конечной – равновесной.

Рефлексы на рентгенограмме с течением времени постепенно перемещаются, в некоторых случаях в той или иной степени размываясь (рис. 29,а).

Такой тип распада называется «однофазным» или «гомогенным». Другой тип распада называется «гетерогенным». Примером его может служить старение сплавов серебро-медь.

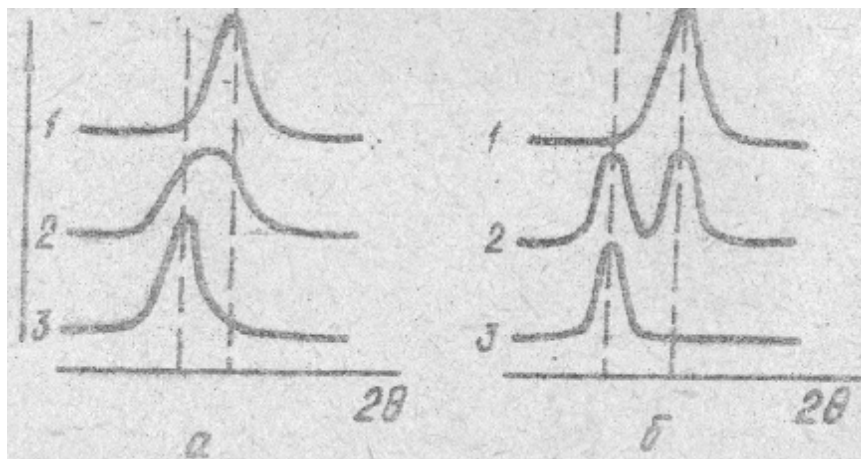


Рис.29. Изменение дифракционной картины при однофазном распаде (а) и гетерофазном распаде (б): 1– исходное состояние, 2 – промежуточное состояние, 3 – конечное состояние

В таком твердом растворе при выделении новой фазы сразу возникают участки с конечной концентрацией, но зато часть твердого раствора вовсе не испытывает распада. На рентгенограммах наряду с линиями, соответствующими исходному пересыщенному раствору, появляются сильно смещенные линии распавшегося раствора. С течением времени исходные рефлексы ослабевают, а рефлексы распавшегося твердого раствора становятся все более интенсивными (рис. 29, б).

7. Рентгенофазовый анализ как метод химического анализа. Изменение периода идентичности твердых растворов (уравнение (55)), приходящееся на 1% примеси, может быть весьма значительным. Это открывает возможность разработки экспрессных методов химического анализа, что весьма важно при проведении массовых анализов в различных технологических процессах. С этой целью строится зависимость периодов идентичности как функция состава. В дальнейшем эта зависимость используется как калибровочный график.

В некоторых случаях рентгенофазовый анализ как метод определения химического состава фаз оказывается не только более быстрым, но и более точным, чем известные препаративные методы. Например, в карбиде тантала $TaC_{0,90}$ – 5,8 вес.% связанного углерода. Изменение состава от $TaC_{0,90}$ до $TaC_{0,89}$ соответствует изменению содержания углерода на 0,06%. Определение периода идентичности карбида тантала с точностью до 0,0004 Å приводит к погрешности в определении углерода – 0,02%, тогда как погрешность известных препаративных методов определения связанного углерода составляет 0,05%.

Исключительно важным моментом является возможность определения состава фаз в гетерофазных образцах, когда такое определение химическими методами провести нельзя. Например, эмиссионные покрытия термоэмиттеров электровакуумных приборов представляют собой смеси бинарных твердых растворов оксидов типа $(BaSr)O$, $(SrBa)O$, $(BaCa)O$, $(CaSr)O$ и т.п. Селективное растворение какой-либо одной из фаз с целью определения ее состава в принципе невозможно. Такая задача может быть решена исключительно методом рентгенофазового анализа.

8. Рентгенофазовый анализ как метод определения типа диаграмм состояния. Рентгенофазовый анализ без изучения диаграммы плавкости позволяет надежно и достаточно быстро определить тип диаграммы состояния. Взаимосвязь типа диаграммы состояния с дифракционной картиной приведена на рис. 29-32.

Простая эвтектика. Из рис.30,а видно, что на рентгенограммах образцов эвтектической системы наблюдаются две системы рефлексов, каждая из которых соответствует системе рефлексов индивидуальных компонентов. По мере перемещения

фигуративной точки от компонента 1 к компоненту 2 происходит закономерное возрастание относительной интенсивности рефлексов, принадлежащих компоненту 2. Положение рефлексов при этом не изменяется.

Неограниченная растворимость в жидком и твердом состоянии. Образование твердых растворов приводит к изменению рентгенограмм. На рентгенограмме наблюдается та же система рефлексов, что и на рентгенограммах индивидуальных компонентов. Однако по мере изменения содержания компонентов рефлексы твердого раствора будут смещаться (рис.30).

Неограниченная растворимость в жидком и ограниченная растворимость в твердом состоянии. На рентгенограммах составов от точки 1 до 2 и от 4 до 5 обнаруживается закономерность в смещении рефлексов, так же как и на рентгенограммах непрерывных твердых растворов, а между точками 2 и 4 – как в случае простой эвтектики. Рефлексы соответствуют ограниченным твердым растворам. По мере перемещения от точки 2 к точке 4 положение рефлексов не изменяется, а меняется их относительная интенсивность (рис.33,а).

Дистектика без твердых растворов. Дистектика обнаруживается по новой серии рефлексов (штрихрентгенограмма 3 на рис. 31,б). Закономерности в изменении рентгенограмм такие же, как и в случае простой эвтектики.

Рассмотрение закономерности в изменении рентгенограмм позволит определить тип любой другой диаграммы состояния.

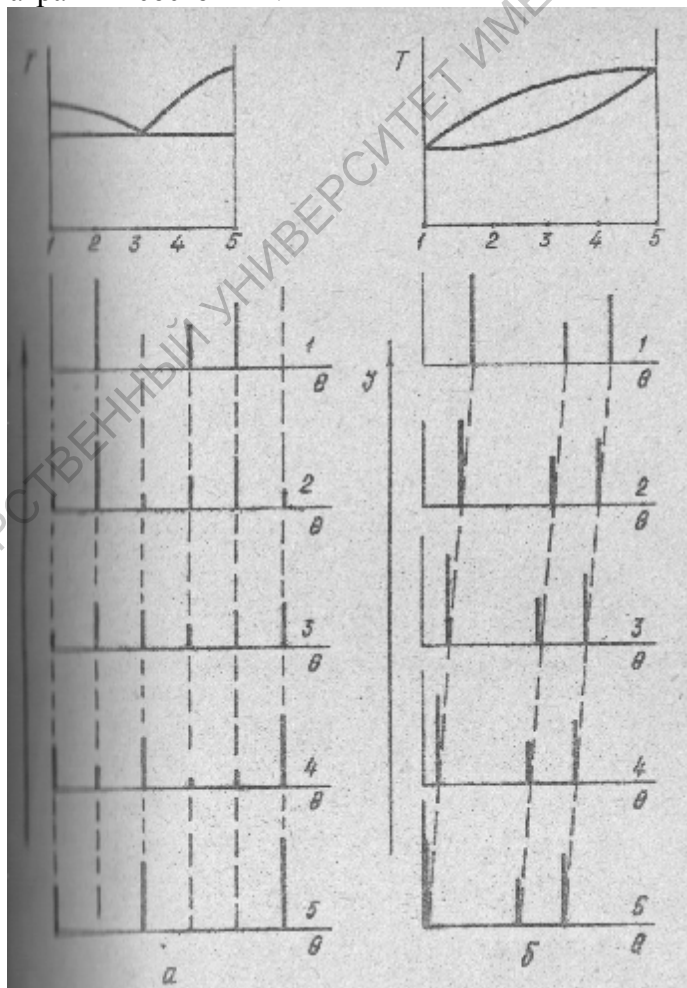


Рис. 30. Штрихрентгенограммы систем с простой эвтектикой (а) и неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии (б) (номер штрихрентгенограммы соответствует положению фигуративной точки на диаграмме)

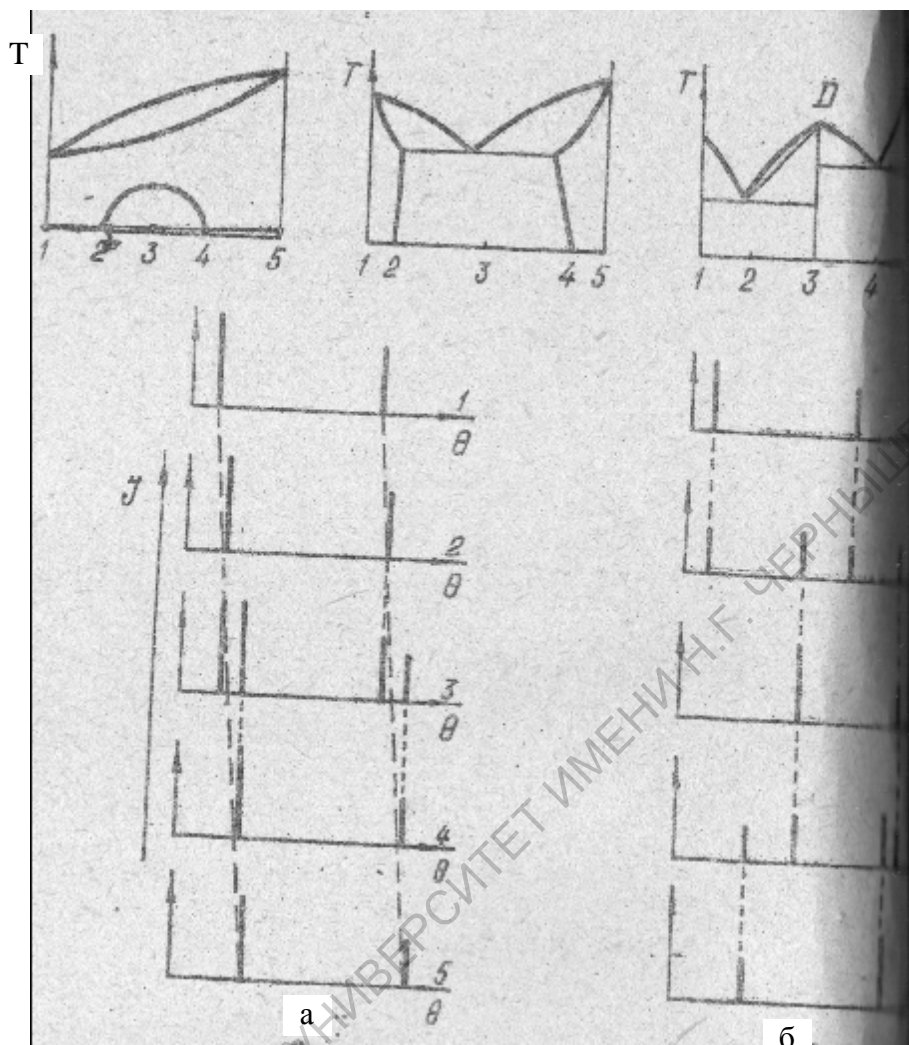


Рис.31. Штрихрентгенограммы систем с неограниченной растворимостью в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии (а) и без твердых растворов (б)

На рис.32 приведен вид дифракционной картины при образовании химического соединения АВ. С помощью уравнения (56) и метода количественного рентгенофазового анализа можно исследовать кинетику диффузионных процессов.

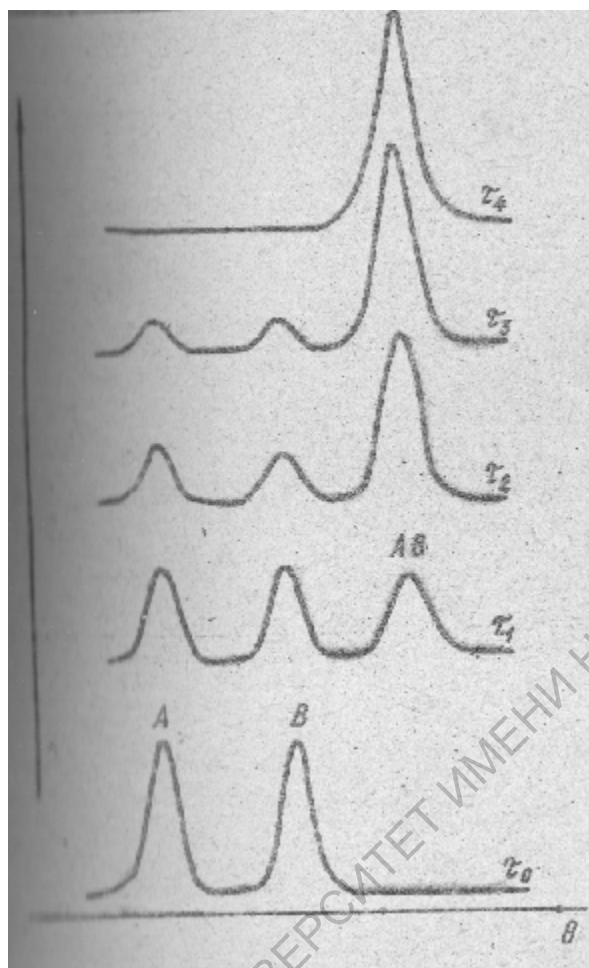


Рис.32. Вид дифракционной картины при образовании химического соединения ($\tau_0 < \tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4$ – время выдержки системы при заданной температуре)

9. Рентгенофазовый анализ как метод определения степени гомогенности. Если происходит взаимодействие двух компонентов с образованием твердых растворов, то степень прохождения реакции можно определить количественно с помощью степени гомогенности:

$$a = \left(1 - \frac{a_1^* - a_2^*}{a_1 - a_2}\right) 100 \quad (100)$$

Здесь a_1 и a_2 – параметры элементарных ячеек индивидуальных компонентов, a_1^* и a_2^* – параметры бинарных твердых растворов, образующихся в системе.

Нетрудно убедиться, что при полном отсутствии смесимости степень гомогенности системы равна 0, а при образовании однородного твердого раствора ($a_1 = a_2$) степень гомогенности оказывается равной 100%.

10. Рентгенофазовый анализ как метод определения типа диффузии. Различают одностороннюю и встречную диффузию. В первом случае образование твердого раствора происходит за счет одновременного вхождения компонента А в решетку компонента В и компонента В - в решетку А.

Вид дифракционной картины для обоих случаев приведен на рис.33.

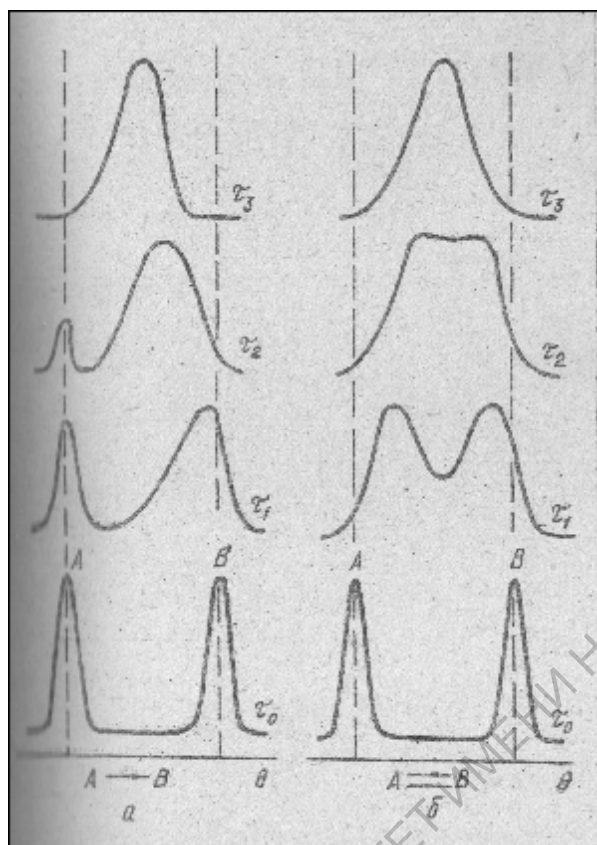


Рис.33 Вид дифракционной картины при взаимодействии компонентов за счет односторонней диффузии (а) и встречной диффузии (б) ($\tau_0 < \tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ – время выдержки системы при заданной температуре)

11. Рентгенофазовый анализ как метод определения типа полиморфизма и политипии. Различают монотропный и энантиотропный полиморфизм.

При монотропном полиморфном превращении одна модификация переходит в другую необратимо. В случае энантиотропного полиморфного превращения при охлаждении совершается обратный переход высокотемпературной в исходную низкотемпературную модификацию. Вид дифракционной картины для таких полиморфных превращений приведен на рис. 34.

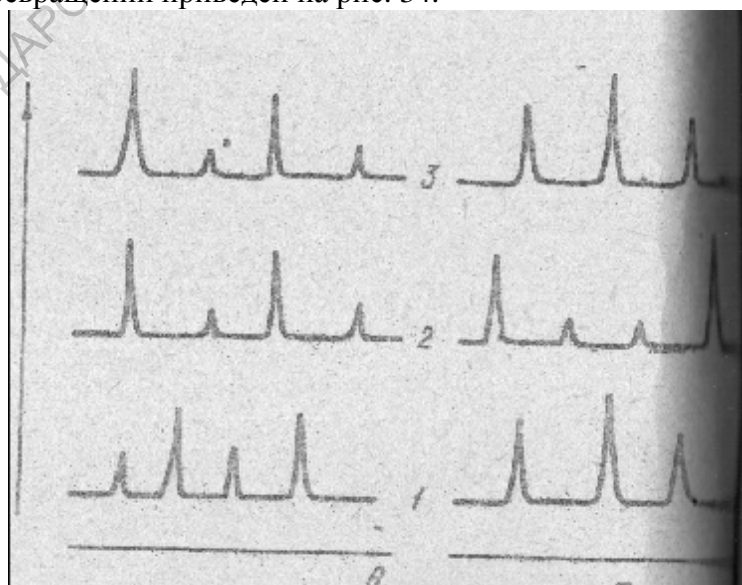


Рис.34. Дифракционная картина для монотропного превращения (а) и энантиотропного превращения (б): 1 – исходный образец, 2 – образец при температуре полиморфного превращения, 3 – образец после охлаждения

Большое число структур неорганических соединений построено по типу плотнейшей упаковки атомов или ионов. Известны два основных типа плотных упаковок: кубическая и гексагональная. Кроме них, имеется большое количество многослойных упаковок, которые могут рассматриваться как комбинации этих двух.

Многие полиморфные модификации различаются только типом чередования слоев плотнейшей упаковки, например полиморфные модификации сульфида цинка. При заданных РТ - условиях одна из модификаций является стабильной, а остальные существуют в этих условиях благодаря малой скорости превращения в стабильное состояние. В остальных случаях образуются модификации с очень сложными, многослойными упаковками. Эти модификации называются политипами.

При образовании политипов вблизи рефлексов с определенными индексами интерференции возникают дополнительные, обычно более слабые. Встречаются модификации с полностью неупорядоченным наложением слоев в решетке. В этом случае на рентгенограмме наблюдаются только размытые рефлексы.

12. Рентгенофазовый анализ как метод определения размеров кристаллов. В результате дифракции на мелкодисперсионном объекте образуются размытые рентгеновские интерференции. Величина размытия будет тем больше, чем меньше размер кристаллитов. Строгий расчет дает следующую зависимость размеров кристаллитов от ширины рентгеновской интерференции:

$$L = \frac{l}{b \cos q} \quad (57)$$

где β - интегральная полуширина рефлекса, равная площади пика, деленной на интенсивность в максимуме, и выраженная в единицах 2θ .

По формуле (57) определяется размер кристаллитов в направлении, нормальном к отражающей плоскости. Если кристаллиты имеют специальную форму, то может быть размыта лишь часть интерференционных рефлексов. Например, для кристаллитов в виде тонких пластинок, поверхность которых параллельна плоскости 001, размыты лишь интерференционные рефлексы $00l$, рефлексы $h00$ и $0k0$ - острые, а рефлексы с промежуточными индексами будут иметь небольшое размытие. Соответственно, для игольчатых кристаллитов, вытянутых вдоль оси (010), рефлексы $0k0$ - острые, а рефлексы $h00$ и $00l$ - сильно размытые.

Список использованных источников

1. Большаков А.Ф., Варламов Н.В., Дмитриенко А.О. Рентгенофазовый анализ материалов электронной техники. Саратов, 1990, 162 с.
2. Горелик С.С., Расторгуева Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – 3-е изд., доп. и перераб. - М.: МИСИС, 1994. – 328 с.
3. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М., 1976. – 232 с.
4. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. М., 1974. – 184 с.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. – 604 с.
6. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М., 1966. Т.1-2
7. ICPDS (International Center for Diffraction). Pennsylvania, 1973.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

ПРОГРАММА КУРСА

Сущность цели и задачи рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Межатомные и межплоскостные расстояния. Особенности взаимодействия рентгеновского излучения с кристаллом. Получение монохроматического рентгеновского излучения. Рентгеновская трубка. Материалы анода (медь, железо, молибден, серебро, хром, кобальт). Длина волны рентгеновского излучения в зависимости от материала анода. Дифракция рентгеновского излучения кристаллом. Формула Брэгга- Вульфа. Индексы Миллера. Правило геометрического погашения.

Методы получения дифракционной картинки: метод Лауэ - монокристаллический и метод Дебая-Шеррера - метод порошка. Современный прибор дифрактометр ДРОН-2.

Качественный рентгенофазовый анализ. Определение межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов. Таблицы межплоскостных расстояний Гиллера Р.А. Рентгенометрическая картотека ASTM. Количественный рентгенофазовый анализ. Преимущества рентгенофазового анализа. Индексирование дифрактограмм кубической, тетрагональной и гексагональной сингоний. Выражения, отражающие квадратичную форму кубической, тетрагональной и гексагональной сингоний.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ГЕОРГИЯ ГАГАРИНА