

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. В. Сосунов, Л. Н. Малинина

ДИФРАКЦИОННЫЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Допущено методическим советом
Пермского государственного национального
исследовательского университета в качестве
учебно-методического пособия для студентов,
обучающихся по направлениям подготовки бакалавров
«Нанотехнологии и микросистемная техника»,
«Физика», «Техническая физика»*



Пермь 2021

УДК 537.533.35; 621.385.833.2
ББК 22.37пр1,5; 32.851
С30

Сосунов А. В.

С30 Дифракционный структурный анализ. Основные методы исследования : учебно-методическое пособие / А. В. Сосунов, Л. Н. Малинина ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Пермь, 2021. – 92 с.

ISBN 978-5-7944-3673-0

Рассмотрены основные методы исследования атомно-молекулярного строения вещества с помощью рентгеноструктурного анализа: метод порошков, метод Лауэ и метод вращения. Приведена краткая теория дифракционного структурного анализа. По каждому из основных методов исследования предложены и описаны лабораторные работы по определению структурных параметров кристаллов.

Предназначено для студентов направлений подготовки бакалавров «Нанотехнологии и микросистемная техника», «Физика» и «Техническая физика» физического факультета университета.

УДК 537.533.35; 621.385.833.2
ББК 22.37пр1,5; 32.851

*Печатается по решению ученого совета физического факультета
Пермского государственного национального исследовательского университета*

Рецензенты: кафедра «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» ПНИПУ (зав. кафедрой – д-р техн. наук, профессор **Ю. Н. Симонов**);

начальник отдела интегральной оптики и технологий
НТИЦ Пермской научно-производственной приборостроительной компании, канд. техн. наук **А. М. Минкин**

Учебное издание

Сосунов Алексей Владимирович, **Малинина** Людмила Николаевна

Редактор *Е. Б. Денисова*

Корректор *М. А. Антонова*

Компьютерная верстка: *А. В. Сосунов*

Подписано в печать 16.08.2021.

Издательский центр ПГНИУ

614990 г. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография ПГНИУ,

614990 г. Пермь, ул. Букирева, 15

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 5,35.

Тираж 100 экз. Заказ 125

ISBN 978-5-7944-3673-0

© ПГНИУ, 2021

© Сосунов А. В., Малинина Л. Н., 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. КРАТКАЯ ТЕОРИЯ	7
1.1. Спектры рентгеновских лучей	7
1.2. Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом	9
1.3. Формула Вульфа – Брэгга	14
1.4. Выбор излучения	16
2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	20
2.1. Метод порошков	20
2.1.1. Схема метода порошков	21
2.1.2. Определение межплоскостных расстояний	24
2.1.3. Поправка на поглощение	25
2.1.4. Разделение α - и β -линий	28
2.1.5. Индексирование рентгенограмм кубических кристаллов	29
2.1.6. Индексирование рентгенограмм кристаллов средних сингоний	35
2.1.7. Определение размеров элементарной ячейки	43
2.1.8. Практическая часть. Лабораторная работа № 1	45
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	49
2.1.9. Практическая часть. Лабораторная работа № 2	51
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	56
2.2. Метод вращения	57
2.2.1. Основные уравнения дифракции рентгеновских лучей	57
2.2.2. Схема метода вращения	63
2.2.3. Расчет периода идентичности по направлению оси вращения	66
2.2.4. Интерпретация метода вращения с помощью обратной решетки	67
2.2.5. Индексирование рентгенограмм вращения	69

2.2.6. Интерференционные кривые	72
2.2.7. Практическая часть. Лабораторная работа № 3.....	74
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....	76
2.3. Метод Лауэ	77
2.3.1. Схема метода Лауэ	77
2.3.2. Описание метода Лауэ с помощью обратной решетки.....	78
2.3.3. Зональные кривые	80
2.3.4. Построение гномостереографической проекции монокристалла	83
2.3.5. Практическая часть. Лабораторная работа № 4.....	88
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	92

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеноструктурный анализ – это метод исследования строения различных тел, основанный на явлении дифракции рентгеновских лучей, рассеянных на анализируемом объекте. Дифракционная картина зависит от длины волны рентгеновских лучей и строения объекта. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны $\sim 1 \text{ \AA}$, т.е. порядка размеров атома.

Методами рентгеноструктурного анализа изучают сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные и нанокристаллические материалы, жидкости и газы, молекулы белков, нуклеиновых кислот и т.д. Рентгеноструктурный анализ является основным методом определения структуры кристаллов. При исследовании кристаллических материалов он дает наибольшую информацию. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой дифракционную решетку для рентгеновских лучей. Однако можно получать информацию и для веществ с менее упорядоченной структурой, таких как аморфные тела, жидкие кристаллы, полимеры и др.

Рентгеновские лучи обладают следующими свойствами:

1. Они невидимы глазу, но вызывают люминесценцию некоторых веществ, засвечивают фотографические пленки, ионизируют газы. На этих свойствах основаны три метода регистрации рентгеновских лучей – люминесцентный (визуальный), с использованием специальных рентгеновских пленок (фотографический) и ионизационный.

2. Рентгеновское излучение проходит сквозь тела, непрозрачные для видимого света. При этом проникающая способность рентгеновских лучей зависит от плотности вещества, его толщины и от длины волны самих лучей: чем больше плотность

вещества, тем сильнее оно поглощает рентгеновское излучение; чем короче длина волны лучей, тем большей проникающей способностью они обладают.

3. Рентгеновские лучи оказывают значительное физиологическое воздействие на живые организмы. Они применяются в медицине как диагностическое и терапевтическое средство. В больших дозах рентгеновские лучи вредны для организма, они могут вызывать ожоги, воздействовать на кровь.

4. Распространяются рентгеновские лучи прямолинейно, поляризуются, дифрагируют и преломляются.

5. Рентгеновские лучи с помощью кристаллов можно разложить в спектр. Это их свойство широко используется в рентгеноструктурном анализе.

1. КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

1.1. Спектры рентгеновских лучей

Рентгеновское излучение содержит в себе два налагающихся друг на друга спектра: сплошной («белый», тормозной) и характеристический (линейчатый). Сплошной описывается кривой $I(\lambda)$, т.е. его интенсивность I является функцией длины волны λ . Характеристический спектр характеризуется совокупностью спектральных линий, имеющих определенные длины волн. Сплошной спектр в излучении рентгеновской трубки присутствует всегда, а при определенном напряжении на трубке на сплошной спектр накладывается линейчатый, характерный для данного вещества анода. Сплошной спектр возникает при резком торможении электронов в поле ядер атомов, из которых состоит анод. Электроны, обладающие энергией E_1 , полученной за счет ускорения в электрическом поле, теряют в результате торможения свою энергию до величины E_2 . Разность значений энергии выделяется в виде излучения $\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu$. Величина E_2 может принимать любые значения от E_1 до 0.

Кривая интенсивности сплошного спектра зависит от силы тока через трубку (чем больше ток, тем интенсивнее спектр), от вещества анода $I(\lambda) \sim Z_{\text{анода}}$, от напряжения на трубке. С повышением напряжения (V) на трубке увеличивается интенсивность сплошного спектра, а его граница смещается в сторону коротких длин волн (рис. 1). Значение коротковолновой границы спектра определяется приложенным к трубке напряжением: $\lambda_{\min} = 12,4/V$.

При некоторых определенных для данного материала анода ускоряющих напряжениях на фоне сплошного спектра возникает характеристический спектр, причем интенсивность линий этого спектра значительно превосходит интенсивность сплош-

ного спектра, а соответствующие им длины волн зависят от материала анода (рис. 2).

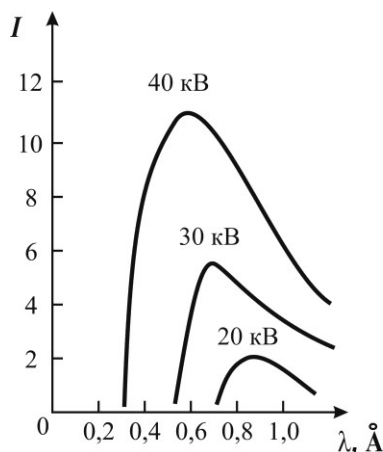


Рис. 1. Распределение интенсивности в сплошном спектре по длинам волн при различных напряжениях на рентгеновской трубке

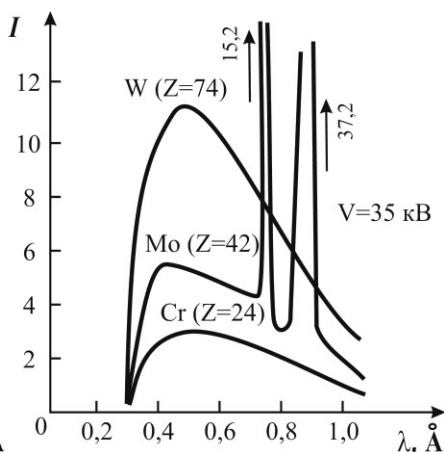


Рис. 2. Возникновение характеристического спектра на фоне сплошного спектра для различных материалов анода

Свойства характеристического излучения свидетельствуют о том, что механизм его возникновения связан не с внешними электронами атома, как в случае оптического излучения, а с его внутренними электронами. Согласно интерпретации, данной Косселем, возникновение характеристического рентгеновского излучения происходит в два этапа. Характеристический спектр возникает вследствие того, что под ударами электронов катодного пучка атомы анода могут прийти в возбужденное состояние, заключающееся в удалении электрона с данного энергетического уровня и переходе его на более высокий энергетический уровень или удалении его за пределы атома (1-й этап). При возвращении в исходное невозбужденное состояние электроны с более высоких энергетических уровней переходят на освобо-

дившийся более низкий энергетический уровень – атом отдает энергию в виде излучения (2-й этап).

Спектр характеристического излучения состоит из нескольких серий линий: K , L , M и N . Серия K , соответствующая удалению электрона с самого низкого энергетического K -уровня, является наиболее коротковолновой и интенсивной, поэтому чаще всего используется в практике рентгеноструктурного анализа. K -серия состоит из четырех линий: α_1 , α_2 , β_1 , β_2 . Длины волн этих линий зависят исключительно от материала анода и располагаются в следующей последовательности $\lambda_{\alpha_2} > \lambda_{\alpha_1} > \lambda_{\beta_1} > \lambda_{\beta_2}$. Отношение значений интенсивности для всех элементов таблицы Менделеева примерно одинаково: $I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_{\beta_1} : I_{\beta_2} = 100 : 50 : 20 : 4$. Линию β_2 не используют в рентгеноструктурном анализе из-за слишком малой интенсивности [1].

1.2. Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом

При прохождении через вещество рентгеновские лучи в той или иной степени ослабляются в результате различных процессов, происходящих при их взаимодействии. Рассмотрим основные элементарные процессы, сопровождающие прохождение рентгеновских лучей через вещество, исходя из квантово-механических представлений. В этом случае рентгеновское излучение рассматривается как поток квантов, а атом трактуется в рамках планетарной модели. Столкновения рентгеновских квантов возможны с электронами разных оболочек атома. Рассмотрим несколько случаев.

А. Взаимодействие рентгеновского кванта с внешними слабосвязанными электронами атома

Если рентгеновский квант с энергией $E_0 = h\nu_0$ сталкивается с внешним слабосвязанным электроном (в первом приближении его можно считать свободным), то часть энергии

этого кванта переходит к электрону. Последний вылетит из атома с определенной скоростью, а остаток энергии будет испущен в виде кванта с меньшей энергией $E_1 = h\nu_1$, следовательно, с меньшей частотой $\nu_1 < \nu_0$. В этом случае имеет место рассеяние с увеличением длины волны – *некогерентное рассеяние*. Изменение длины волны $\Delta\lambda$ не зависит ни от сорта атомов, ни от частоты падающего излучения, а зависит только от угла, на который отклоняется рассеянный квант. По мере увеличения угла отклонения $\Delta\lambda$ возрастает от нуля до максимального значения при угле отклонения в 180° . Некогерентное рассеяние дает непрерывный фон, интенсивность которого возрастает с углом рассеяния. Однако этот вид рассеяния наблюдается преимущественно при прохождении коротковолновых лучей через вещества, содержащие легкие атомы. С возрастанием атомного номера Z элемента увеличивается прочность связи электрона с ядром, поэтому интенсивность некогерентного рассеяния уменьшается.

Описанный эффект называется эффектом А.Х. Комптона, который в 1927 году получил Нобелевскую премию за открытие данного явления (рассеяние излучения на свободных электронах атома, приводящее к изменению его длины волны или частоты).

Б. Взаимодействие рентгеновского кванта с внутренними электронами атома

Допустим, что энергия летящего рентгеновского кванта недостаточна для того, чтобы вырвать электрон с какой-либо внутренней оболочки атома. В таком случае рентгеновский квант меняет свое направление без изменения энергии, т.е. происходит *когерентное рассеяние* рентгеновских лучей (рассеяние без изменения длины волны). В этом случае взаимодействие рентгеновского кванта с электроном в первом приближении

можно рассматривать как упругое столкновение одной «частицы» с другой, наглухо закрепленной в определенном положении.

Теперь допустим, что квант рентгеновского излучения обладает энергией, достаточной для удаления внутреннего электрона за пределы атома (удаленный электрон называют фотоэлектроном). В этом случае возможно полное поглощение рентгеновского кванта – вся его энергия переходит к электрону. Одна из внутренних оболочек остается незанятой, и атом оказывается в возбужденном состоянии. В последующие моменты происходит переход с одного из вышележащих энергетических уровней на освободившееся место с излучением соответствующих линий характеристического спектра исследуемого вещества. Если электрон был выбит с *K*-оболочки, то появится весь линейчатый спектр, характерный для облучаемого вещества. Это вторичное характеристическое излучение, иначе называемое рентгеновской флюоресценцией, дает сильный фон на рентгенограмме. Помимо рассмотренных процессов возможны и другие более сложные.

Ослабление рентгеновских лучей при прохождении через вещество происходит в результате рассеяния и поглощения в атомах вещества. Практически в большинстве случаев коэффициент рассеяния значительно меньше коэффициента поглощения τ и его можно не учитывать. Коэффициент поглощения зависит от длины волны падающего излучения и от атомного номера облучаемого вещества и с хорошей степенью приближения выражается формулой $\tau = cZ\lambda^3$. На рис. 3 изображена зависимость коэффициента поглощения τ от длины волны для Ni, из которой видно, что с уменьшением длины волны возникает скачок поглощения излучения для *K*-серии.

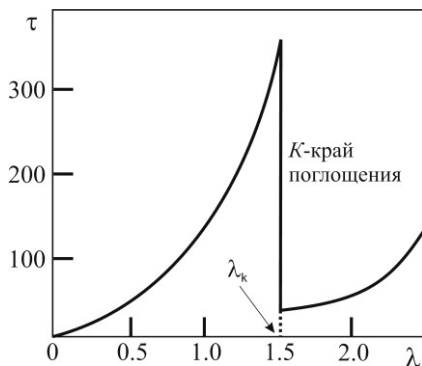


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны для Ni

Существование скачков поглощения объясняется следующим образом. Длина волны λ_K , при которой происходит скачок поглощения, соответствует энергии рентгеновского кванта, достаточной для удаления электрона с K -уровня. При $\lambda > \lambda_K$ энергия рентгеновского кванта недостаточна для выбивания электрона с внутренней оболочки атома, и квант этой энергии поглощаться не будет. Если же $\lambda \leq \lambda_K$, то поглощение, связанное с перебросом электрона с нижнего энергетического уровня на более высокий, оказывается возможным, и коэффициент поглощения резко возрастает. Таким образом, наличие скачков поглощения связано с испусканием фотоэлектронов и последующего вторичного характеристического излучения.

Процессы возбуждения характеристического спектра в рентгеновской трубке и поглощения рентгеновских лучей веществом очень похожи друг на друга. В первом случае электроны выбиваются быстро летящими электронами, во втором – рентгеновскими квантами излучения. В первом случае возникают серии характеристического спектра вещества анода, во втором – характеристический спектр облучаемого вещества. Ввиду этого энергия рентгеновского кванта с длиной волны λ_K , соответствующей скачку коэффициента поглощения, должна быть пример-

но равна энергии возбуждения соответствующей серии характеристического спектра, возникающего в рентгеновской трубке с анодом из того же вещества, что и исследуемое.

Эти эффекты могут быть описаны с помощью резонансных явлений. Если частота падающего рентгеновского излучения близка к собственной частоте облучаемого вещества, возникает явление резонанса, т.е. амплитуда рассеянных волн резко возрастает, в результате чего электроны с K -уровня переходят на другие энергетические уровни или вылетают за пределы атома. Вторичное характеристическое излучение возникает только в момент, когда на освободившееся место переходит электрон с вышележащего уровня. Если это касается K -уровня, то возникает весь линейчатый спектр, характерный для облучаемого вещества, поэтому он и называется вторичным характеристическим. Возникает вторичное характеристическое излучение (аномальное рассеяние) и наблюдается резкое поглощение падающего излучения.

Эти явления делают понятным следующий очень важный факт: длина волны скачка поглощения λ_k очень близка (немного меньше) к длине волны самой коротковолновой линии, соответствующей серии (например, K -серии). Скачок поглощения соответствует энергии, которую нужно затратить на удаление электрона, скажем, с K -уровня за пределы атома. Самая же короткая длина волны K -серии соответствует переходу на K -уровень с более высокого энергетического уровня атома. Следовательно, длина волны наиболее коротковолновой линии K -серии должна быть немного больше длины волны K -скачка поглощения. Например, для Co $\lambda_\beta = 1,62075 \text{ \AA}$, а $\lambda_k = 1,60720 \text{ \AA}$.

1.3. Формула Вульфа – Брэгга

Профессор Московского университета Ю. В. Вульф и независимо от него английские физики отец и сын Брэгги предложили явление дифракции рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл описывать как «отражение» рентгеновских лучей от внутренних атомных плоскостей кристалла. Однако если в случае отражения оптических лучей от зеркала при непрерывно меняющемся угле между зеркалом и световым лучом возникающий световой луч мало меняет свою интенсивность, то для рентгеновских лучей ярко выраженные максимумы интенсивности появляются лишь при определенных углах, удовлетворяющих выведенному Вульфom и Брэггами уравнению, описывающему условие возникновения и положение интерференционных максимумов.

Кристалл можно представить состоящим из семейства параллельных плоскостей, находящихся на расстоянии d друг от друга. Пусть на кристалл падает параллельный пучок в направлении M монохроматических (определенной длины волны) рентгеновских лучей под некоторым брэгговским углом θ и отражается в направлении N (рис. 4).

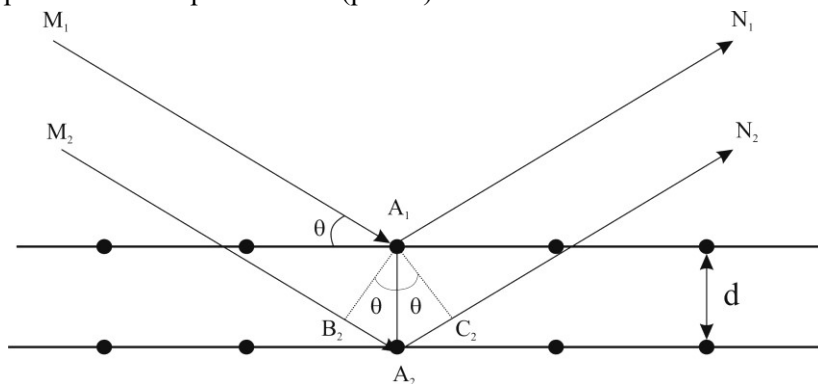


Рис. 4. К выводу уравнения Вульфа – Брэгга

Из рис. 4 видно, что путь луча $M_2A_2N_2$, отраженного от второй атомной плоскости, больше пути луча $M_1A_1N_1$, отраженного от первой атомной плоскости, на величину $B_2A_2C_2 = 2B_2A_2$. Выразим эту разность хода через межплоскостное расстояние d и брэгговский угол θ (угол между падающим лучом и атомной плоскостью): $B_2A_2 = d\sin\theta$. Чтобы лучи, отраженные от первой и второй атомных плоскостей находились в одной фазе, на отрезке $B_2A_2C_2$ должно укладываться целое число длин волн λ :

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda. \quad (1)$$

Это условие возникновения дифракционного максимума носит название **формулы Вульфа – Брэгга**. Угол θ называют брэгговским углом отражения, d – межплоскостное расстояние для данного семейства плоскостей (hkl), n ($n = 1, 2, 3 \dots$) – это порядок отражения, показывающий какому целому числу длин волн равна разность хода вторичных волн, рассеянных (отраженных) соседними атомными плоскостями.

В зависимости от того, каким образом осуществляется выполнение условия Вульфа – Брэгга, различают три основных метода получения рентгенограмм для дифракционного структурного анализа.

Метод порошков

Исследуемый поликристаллический образец облучается монохроматическим излучением с заданной длиной волны. В этом случае в уравнении (1) фиксированы λ и d , а выполняться условие Вульфа – Брэгга будет за счет многообразия углов θ , которое достигается наличием в образце множества очень мелких монокристалликов, хаотически ориентированных относительно друг друга. Ввиду этого для каждого имеющегося в кристаллической решетке межплоскостного расстояния d найдутся монокристаллики, у которых соответствующая система плоско-

стей будет повернута к падающему рентгеновскому лучу под брэгговским углом θ и даст отраженный луч.

Метод вращения

В данном случае облучается не поликристаллический образец, а монокристалл с заданной длиной волны λ . Таким образом, вращая образец (варьируя углы θ) вокруг некоторого кристаллографического направления монокристалла, можно добиться выполнения условия Вульфа – Брэгга.

Метод Лауэ

Неподвижный монокристалл облучается сплошным спектром длин волн для того, чтобы создать возможность выполнения условия Вульфа – Брэгга. Среди множества длин волн найдутся такие, которые будут удовлетворять уравнению (1), при этом d и θ зафиксированы.

1.4. Выбор излучения

Любое структурное исследование кристаллических материалов, в том числе и наноматериалов, с помощью рентгеноструктурного анализа начинается с выбора излучения (материала анода), которое позволило бы получить качественную рентгенограмму.

Выбор излучения определяется в основном характером зависимости коэффициента поглощения исследуемого вещества от длины волны (см. рис. 3). Кроме этого, при выборе излучения следует учитывать и то обстоятельство, что если энергия летящего рентгеновского кванта достаточна для удаления электрона с внутренней оболочки атома, то возникает вторичное характеристическое излучение (свечение образца), которое вуалирует пленку, делая ее непригодной для работы. Другими словами, следует избегать съемки на излучении, длина волны которого несколько меньше длины волны края поглощения исследуемого

образца. Например, железо Fe нельзя снимать на излучении никелевого (Ni) и медного (Cu) анодов (табл. 1).

Таблица 1

Длины волн K -серии некоторых элементов

Элемент		Длина волны, Å			
Z	Символ	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}	Граница K -полосы поглощения
24	Cr	2,289 62	2,293 52	2,084 79	2,0701
26	Fe	1,939 57	1,939 91	1,756 54	1,7424
27	Co	1,788 90	1,792 79	1,620 73	1,6042
28	Ni	1,657 83	1,661 68	1,500 08	1,4869
29	Cu	1,540 50	1,544 33	1,392 17	1,3802
42	Mo	0,709 26	0,713 54	0,632 25	0,6197

Из табл. 1 видна также следующая закономерность. Весь характеристический спектр сдвигается в сторону коротких длин волн с возрастанием порядкового номера Z . Исходя из этого, при выборе излучения удобнее ориентироваться на порядковые номера материала анода $Z_{\text{ан}}$ и образца $Z_{\text{обр}}$. Рассмотрим выбор излучения на примере Co-образца ($Z_{\text{Co}} = 27$). На рис. 5 изображен скачок коэффициента поглощения Co при $\lambda_k = 1,60 \text{ Å}$.

Если $Z_{\text{ан}} < Z_{\text{Co}}$, то длины волн характеристического спектра анода больше λ_k , т.е. мы находимся справа от края поглощения (см. рис. 5, график 1). В этом случае поглощение невелико, вторичное характеристическое излучение отсутствует. Таким образом, исследуемое вещество можно снимать на всех анодах, Z которых меньше Z образца (Co можно снимать на Fe, Cr).

Рассмотрим случай, когда $Z_{\text{ан}} = Z_{\text{обр}}$, т.е. Co-образец будем снимать на Co-анодом. В этом случае мы также находимся справа от λ_k – поглощение будет минимальным, рентгеновская флуоресценция слабой. Таким образом, съемка возможна.

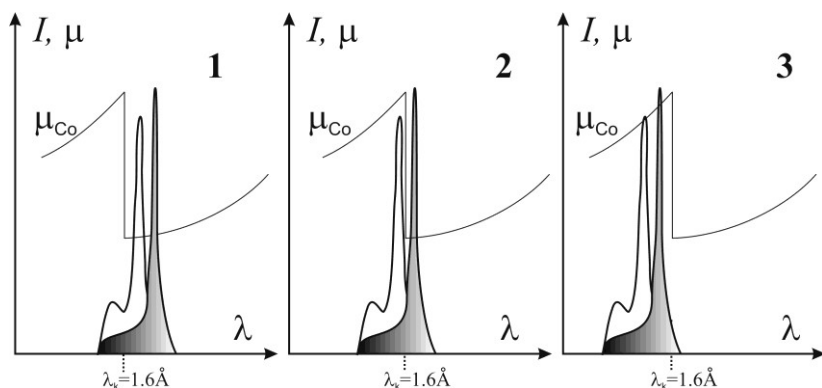


Рис. 5. Изменение распределения интенсивности в спектре рентгеновского излучения при прохождении через вещество

Если $Z_{\text{ан}} > Z_{\text{Co}}$ на единицу, то из табл. 1 и рис. 5 (график 2) видно, что скачок поглощения $\lambda_{\text{к}} = 1,6 \text{ \AA}$ возникает между λ_{α} и λ_{β} никеля. β -Линия Ni начинает сильно поглощаться, кроме того, появляется интенсивная флуоресценция. Поскольку α -линии не поглощаются, на рентгенограмме, несмотря на сильный фон, будут четко видны отражения λ_{α} , а β -линии будут отсутствовать. Этот эффект селективного поглощения используется для отделения K_{α} -линий от сопровождающих их K_{β} -линий, которые только затрудняют расчет, особенно при исследовании веществ со сложной структурой, дающих много линий на рентгенограмме. Если на пути рентгеновских лучей установить тонкий слой вещества-фильтра, край полосы поглощения $\lambda_{\text{к}}$ которого лежит между K_{α} - и K_{β} -линиями излучателя, то K_{β} -линия окажется ослабленной во много раз больше, чем K_{α} -линия. Таким образом, вещество фильтра подбирают по правилу $Z_{\text{фильтра}} = Z_{\text{ан}} - 1$.

Рассмотрим заключительный случай, когда $Z_{\text{анода}} > Z_{\text{Co}}$ на две-три единицы (см. рис. 5, график 3): в области сильного поглощения окажутся β -линия и α -линия. При этом излучение флуоресценции наиболее сильное и настолько засвечивает рентгенограмму, что делает ее непригодной для дальнейшей работы.

Ввиду этого нельзя производить съемку на анодах, атомный номер которых больше атомного номера образца на 2–3 единицы.

С увеличением разницы между атомными номерами анода и облучаемого вещества интенсивность флюоресценции интенсивно падает, и при $Z_{\text{ан}} \gg Z_{\text{обр}}$ резонансные эффекты полностью отсутствуют.

Вещества, содержащие элементы с $Z < 20$, например Al ($Z_{\text{Al}} = 13$), можно снимать на любом излучении.

Таким образом, из вышеизложенного вытекают следующие правила выбора излучения:

1. $Z_{\text{ан}}$ должен быть меньше $Z_{\text{обр}}$.
2. $Z_{\text{ан}}$ может быть равен $Z_{\text{обр}}$.
3. $Z_{\text{ан}}$ может быть больше $Z_{\text{обр}}$ на единицу.
4. $Z_{\text{ан}}$ может быть много больше $Z_{\text{обр}}$.

2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Метод порошков

Метод порошков является основным методом исследования различных материалов и широко применяется на практике. Этот метод также называют по имени ученых, его предложивших, методом Дебая – Шеррера – Хэлла. В методе порошков применяются поликристаллические образцы или порошковые в виде множества мелких монокристалликов.

Перечислим основные области применения метода:

1. Идентификация образца.
2. Качественный и количественный анализ.
3. Определение размеров элементарной ячейки.
4. Определение размеров кристалликов, составляющих поликристалл.
5. Исследование внутренних и внешних напряжений, а также искажений кристаллической решетки.

Если на дебаеграмме наблюдаются *сплошные* и четкие линии с хорошо разрешенными дублетами, это говорит о том, что образец состоит из мелких кристалликов размером порядка 10^{-4} – 10^{-5} см, при этом в образце отсутствуют напряжения и искажения кристаллической решетки.

При линейных размерах кристалликов $\geq 10^{-4}$ см их число оказывается недостаточным, чтобы дифракционные лучи заполнили всю поверхность конуса, и линии на рентгенограмме получаются *точечными*.

Кристаллики размером меньше 10^{-5} – 10^{-6} см приводят к размытию дифракционных линий, особенно на небольших углах отражения.

Если на рентгенограмме наблюдаются линии со значительным уширением (α -линии не разделены на дублеты), особенно на задних линиях с большими углами θ , это говорит о

внутренних напряжениях и искажениях решетки исследуемого образца.

2.1.1. Схема метода порошков

При прохождении пучка монохроматических рентгеновских лучей через образец возникает отчетливый интерференционный эффект в виде системы коаксиальных конусов, осью которых является первичный луч (рис. 6).

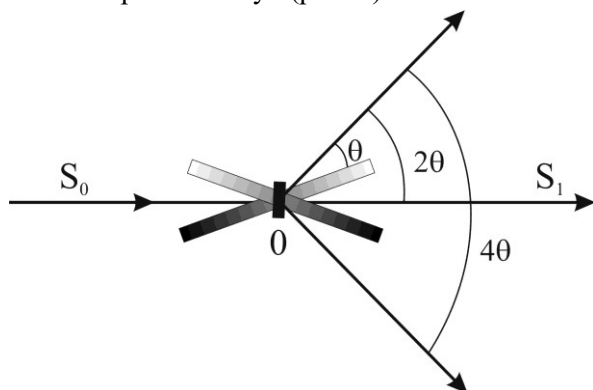


Рис. 6. Схема метода порошков

Каждый из конусов соответствует лучам, отраженным от одних и тех же плоскостей, находящихся в различных беспорядочно ориентированных кристалликах. Выделим в одном из таких кристалликов плоскость (hkl) , составляющую с падающим лучом угол θ , удовлетворяющий условию Вульфа – Брэгга (1). При падении первичного рентгеновского луча на эту плоскость возникает отраженный луч, составляющий с этой плоскостью также угол θ , а с прошедшим лучом угол 2θ (см. рис. 6). В силу беспорядочного распределения кристалликов найдутся такие, в которых плоскости (hkl) дают отражения под тем же углом θ . Эти отражающие плоскости образуют конус с углом раствора 2θ , которому соответствует конус отраженных лучей с углом раствора 4θ . Аналогично от плоскостей с другими индексами

($h_n k_n l_n$) образуются соответствующие дифракционные конусы (рис. 7), которые можно зарегистрировать либо на рентгеновскую пленку (фотометод), либо с помощью счетчиков на рентгеновских дифрактометрах (ионизационный метод).

При фотографическом методе регистрации интерференционной картины поликристаллов различают два типа съемок: на плоскую пленку, установленную перпендикулярно падающему рентгеновскому лучу, и на цилиндрическую пленку. В отличие от съемок на плоскую пленку, где фиксируется ограниченное число дифракционных конусов, съемка на цилиндрическую пленку позволяет зарегистрировать все возможные отражения в интервале углов от 0° до 90° . Фотопленка при этом располагается по цилиндру, ось которого перпендикулярна первичному лучу. При таком типе съемки конусы, пересекаясь с фотопленкой, образуют дифракционные кривые [2].

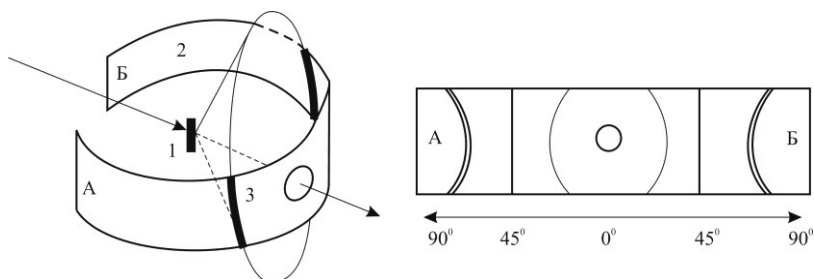


Рис. 7. Съемка на цилиндрическую пленку: 1 – образец, 2 – фотопленка, 3 – интерференционная линия

В цилиндрической камере фотопленку можно расположить двумя способами: симметрично относительно падающего рентгеновского луча и асимметрично. На рис. 7 изображен симметричный способ закладки пленки: концы пленки А, Б располагаются вблизи диафрагмы, через которую в камеру входит пучок первичных лучей. Для выхода пучка из камеры в пленке делают отверстие. Дифракционные линии на рентгенограмме

располагаются симметрично вокруг точки выхода первичного луча.

При асимметричном способе закладки в фотопленке делают два отверстия для входа и выхода первичных рентгеновских лучей, а концы пленки располагаются либо вверх, либо вниз камеры (рис. 8).

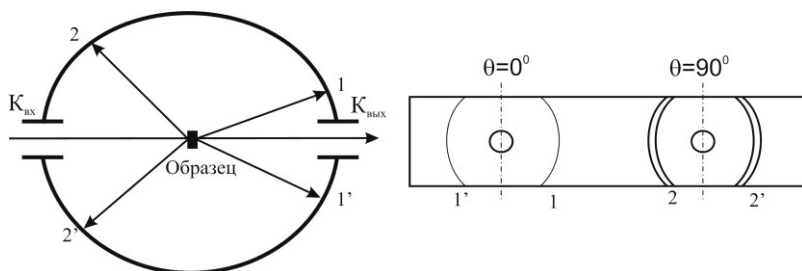


Рис. 8. Асимметричный способ закладки пленки [2]

Углы θ при съемке в цилиндрической камере определяют из того, что расстояние $2l$ между парой симметричных линий равно дуге окружности, отвечающей углу раствора 4θ дифракционного конуса: $2l = 4\theta R$.

$$\theta_i = \frac{l_i}{2R} \text{ (рад)}$$

или

$$\theta_i^\circ = \frac{l_i}{2R} \left(\frac{180}{\pi} \right) = \frac{l_i}{2R} \cdot 57,3^\circ, \quad (2)$$

где l – расстояние от точки выхода $K_{\text{вых}}$ до дифракционной линии, R – радиус камеры.

Необходимо учитывать, что из-за неплотного прилегания пленки к стенкам рентгеновской камеры и сокращения фотопленки по длине в процессе фотообработки ее радиус может не совпадать с радиусом R камеры. В этом случае для более точных расчетов вместо радиуса камеры необходимо использовать ра-

диус пленки $R_{\text{эф}}$. Расчет $R_{\text{эф}}$ приводится в практической части к лабораторной работе № 1.

В случае симметричной закладки фотопленки $R_{\text{эф}}$ можно определить только путем съемки на ту же пленку эталонного вещества с известным периодом решетки (например, NaCl). Для этого проводят обратный расчет рентгенограммы: по точно известному значению периода решетки эталона определяют теоретические углы отражения $\theta_{\text{расчет}}$. Затем, используя эти углы и промеренные на рентгенограмме расстояния l для эталона, определяют $R_{\text{эф}}$. Асимметричная рентгенограмма позволяет определить радиус пленки, не прибегая к съемке эталонного образца, поэтому асимметричный способ закладки пленки применяется на практике чаще.

2.1.2. Определение межплоскостных расстояний

Каждое кристаллическое, в том числе нанокристаллическое вещество обладает своей уникальной кристаллической решеткой и набором межплоскостных расстояний d . Задача определения d может быть решена для любого поликристаллического вещества. Из формулы Вульфа – Брэгга (1) следует, что $d = n\lambda / 2\sin\theta$.

Длина волны характеристического излучения известна. Для определения d необходимо знание порядка отражения n и угла θ . На первоначальном этапе порядок отражения невозможно определить, поэтому находят не d , а отношение d/n , которое можно рассматривать как межплоскостное расстояние d_{HKL} для фиктивных плоскостей с индексами (HKL) , где HKL – индексы интерференции, включающие в себя индексы отражающей плоскости и порядок отражения: $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$. Тогда

$$d/n = d_{HKL} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (3)$$

и задача сводится к нахождению углов θ для всех линий рентгенограммы по формуле (2).

2.1.3. Поправка на поглощение

Кроме ошибки, связанной с неопределенностью радиуса пленки, необходимо учитывать еще одну практически неустраняемую ошибку, связанную с поглощением рентгеновских лучей образцом.

Положение дифракционных линий на рентгенограмме, их ширина зависят от прозрачности образца (коэффициента поглощения), его радиуса r и брэгговского угла θ .

Если образец полностью прозрачен, а падающий на него пучок рентгеновских лучей параллелен, то дифракционные линии будут иметь одинаковую ширину при всех углах θ , равную диаметру цилиндрического образца (рис. 9, а). Если образец абсолютно непрозрачен для рентгеновских лучей, то могут существовать только отражения от поверхности. Таким образом, все пучки отражаются от обращенного к диафрагме участка кристалла. При этом линии будут иметь разную ширину: наименьшую при малых углах θ и постепенно увеличивающуюся с увеличением угла отражения (рис. 9, б). Для полупрозрачного образца наблюдается раздвоение линий под небольшими углами θ (рис. 9, в).

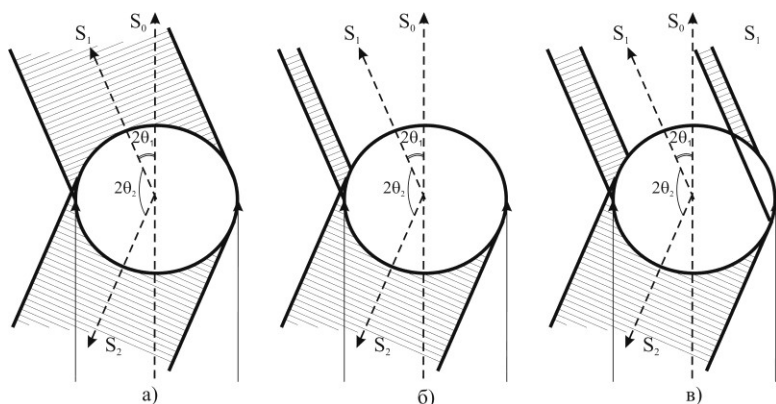


Рис. 9. Зависимость ширины линии на рентгенограммах для абсолютно прозрачного образца (а), абсолютно непрозрачного образца (б) и полупрозрачного образца (в)

Поскольку распределение плотности почернения по ширине линии неоднородно в силу зависимости его от поглощения в образце, его диаметра и угла θ , промер расстояний на рентгенограмме целесообразно проводить по серединам линий.

В случае абсолютно прозрачного образца середины линий находятся в положении, соответствующем истинному, и поправка на поглощение Δ отсутствует. Если же образец полностью поглощает рентгеновское излучение, то середины линий смещаются из своего истинного положения $l_{\text{ист}}$ в сторону больших l (рис. 10) и, следовательно, значения углов отражения $\theta_{\text{изм}}$ получаются завышенными, что приводит к неточным конечным результатам. Разница между $l_{\text{изм}}$ и $l_{\text{ист}}$ составляет величину поправки на поглощение Δ .

Истинное положение рентгеновской линии находим по следующей формуле:

$$l_{\text{ист}} = l_{\text{изм}} - \Delta. \quad (4)$$

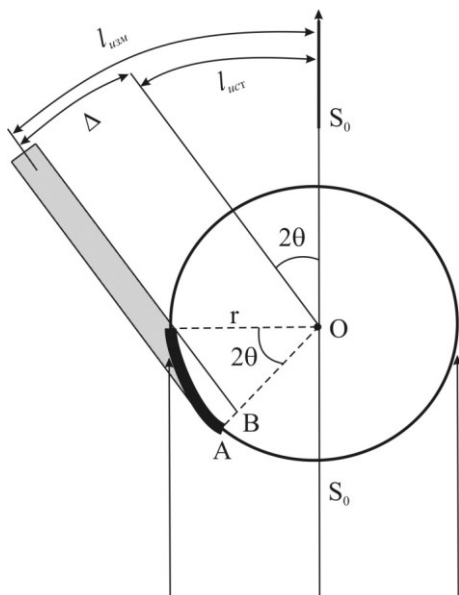


Рис. 10. К выводу поправки на поглощение

Формулу (4) легко вывести из геометрических соображений, предполагая, что первичный пучок рентгеновских лучей S_0 строго параллелен.

Из рис. 10 $\Delta = BO + AB/2$; $BO = r \cos 2\theta$; $AB = AO - BO$; $AO = r$, тогда

$$\Delta = \frac{r}{2}(1 + \cos 2\theta) = r \cos^2 \theta. \quad (5)$$

С увеличением угла θ ширина линий увеличивается, а поправка Δ уменьшается. После вычисления поправки на поглощение и $l_{\text{ист}}$ находим $\theta_{\text{ист}}$:

$$\theta_{\text{ист}} = \frac{l_{\text{ист}}}{2R_{\text{эф}}} \text{ (рад)}. \quad (6)$$

2.1.4. Разделение α - и β -линий

Для определения межплоскостных расстояний в исследуемом образце необходимо понимать, какой длиной волны K -серии (α_1 , α_2 или β) образована та или иная дифракционная линия. Поскольку длины волн α_1 и α_2 отличаются друг от друга незначительно, на малых углах отражения θ на дебаеграмме вместо двух линий наблюдаем одну, соответствующую некоторой средней длине волны:

$$\lambda_{\alpha_{\text{cp}}} = \frac{2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2}}{3}.$$

На больших углах θ , как правило, наблюдается дублет – двойная линия, образованная λ_{α_1} и λ_{α_2} . Длины волн α -линий и β -линий заметно отличаются по величине, поэтому на рентгенограмме присутствуют отражения от плоскостей обеих этих длин волн. Различить их можно по трем признакам:

1) в силу того, что $\lambda_{\beta} < \lambda_{\alpha}$, $\theta_{\beta} < \theta_{\alpha}$, а следовательно, и $I_{\beta} < I_{\alpha}$, т.е. β -линия лежит ближе к точке выхода рентгеновских лучей, чем α -линия;

2) β -линия слабее α -линии в 5 раз, т.е. $I_{\alpha} = 5I_{\beta}$;

3) для обеих длин волн справедлива формула Вульфа – Брэгга (1), соответственно:

$$\frac{\sin\theta_{\alpha}}{\sin\theta_{\beta}} = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}}.$$

При определении длины волны все эти три пункта должны выполняться одновременно. Кроме того, следует обратить внимание на то, что β -линия без α -линии присутствовать не может (кроме отражений под углами $\theta > 60^\circ$), одиночные же α -линии могут быть, если они имеют небольшую интенсивность (β -линия в этом случае просто не видна). После разделения линий на β и α производят расчет межплоскостных расстояний по формуле (3) отдельно для β - и α -линий. Если расчеты произведе-

дены верно, то результаты, полученные для линий, обусловленных отражением от одной и той же плоскости K_α - и K_β -излучений, совпадают.

2.1.5. Индицирование рентгенограмм кубических кристаллов

Для решения некоторых задач рентгеноструктурного анализа, например для фазового анализа, знания межплоскостных расстояний достаточно. Эти расчеты не требуют знания сингонии и индексов отражающих плоскостей. Однако если требуется определить параметры кристаллической решетки, то без этих знаний не обойтись.

Под индицированием линий на рентгенограмме понимают операцию определения индексов интерференции (HKL) каждой линии.

Индексы дифракционных линий (HKL) на рентгенограмме вещества с кубической решеткой определяются достаточно просто. Сложнее индицировать дебаеграммы гексагональных и тетрагональных кристаллических веществ. Еще более сложно находить индексы интерференции для линий рентгенограмм веществ с ромбической, моноклинной и триклинной решетками.

Поскольку индексы интерференции (HKL) равны произведению индексов плоскостей (hkl), от которых получалась данная линия на рентгенограмме, на порядок отражения n , зная индексы (HKL) данной линии, мы можем определить, за счет отражения какого порядка и от каких плоскостей получилась эта линия. Например, линия с индексами интерференции (200) получилась в результате отражения второго порядка от плоскостей семейства (100). Исходными формулами для определения индексов интерференции (HKL) во всех случаях являются формула Вульфа – Брэгга и квадратичная форма, связывающая индексы плоскости, параметры решетки с межплоскостным расстоянием. Для каждой сингонии квадратичная форма имеет свой вид (табл. 2).

Отсюда и разный подход к индцированию рентгенограмм кристаллов разных сингоний.

Таблица 2

Вид квадратичной формы для различных сингоний [3]

Сингония	Квадратичная форма
Кубическая	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Тетрагональная	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Гексагональная	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ромбическая	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Для кубических кристаллов квадратичная форма имеет самый простой вид. Подставляя квадратичную форму для кубических кристаллов в уравнение Вульфа – Брэгга (1), получаем

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2), \quad (7)$$

из которой видно, что каждому значению $\sin \theta$ соответствуют определенные значения индексов интерференции. Обратное же утверждение, что каждой тройке индексов (HKL) соответствует определенное значение d и $\sin \theta$, справедливо лишь для примитивных решеток. В этом случае мы будем наблюдать дифракционные линии, которым будет соответствовать сумма квадратов индексов ($H^2 + K^2 + L^2$) от 1 до больших чисел, кроме тех, которые невозможно разложить на сумму целых квадратов. Такими числами являются 7, 15, 23, 28, 31, 39, 47 и т.д.

В случае сложных решеток некоторые отражения гасятся, и линии с соответствующими индексами на рентгенограмме отсутствуют. Погасания эти происходят по определенным закономерностям, которые зависят от расположения атомов в элементарной ячейке (т.е. от типа решетки Бравэ), от сорта атомов и

определяются из условия равенства нулю структурного фактора интенсивности F^2 :

$$F_{HKL}^2 = \left[\sum_j^n f_j e^{-2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)} \right]^2$$

или в тригонометрической форме:

$$F_{HKL}^2 = \left[\sum_j^n f_j \cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) + i \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2, \quad (8)$$

где f_j – функция атомного рассеяния (атомная амплитуда), характеризующая рассеивающую способность атома сорта j , а x_j , y_j , z_j – координаты базисных атомов.

Поскольку структурный фактор входит в качестве сомножителя в формулу интегральной интенсивности интерференционной линии $I(\theta)$ [2], при $F^2 = 0$ и $I(\theta) = 0$ линия гасится и на рентгенограмме отсутствует.

Для каждого типа решетки Бравэ существуют свои **законы погасания**. В случае объемно-центрированной кубической решетки (ОЦК) гасятся линии, для которых сумма квадратов индексов ($H^2 + K^2 + L^2$) – нечетное число (рис. 11). Ряд суммы квадратов индексов ($H^2 + K^2 + L^2$) интерференционных максимумов для ОЦК-решетки: 2, 4, 6, 8, 10, ...2n.

В случае гранецентрированной кубической решетки (ГЦК) гасятся линии с суммой квадратов индексов ($H^2 + K^2 + L^2$) разной четности (см. рис. 11). Ряд суммы квадратов индексов ($H^2 + K^2 + L^2$) для присутствующих отражений ГЦК-решетки: 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, 27, 32, 35 и т.д.

Для веществ, решетки которых усложняются дополнительными атомами внутри ячейки или составлены атомами разных сортов, наблюдаются дополнительные погасания. Определить эти погасания несложно, достаточно написать соответствующий базис решетки для рассматриваемой структуры и,

воспользовавшись формулой (8), определить структурный фактор.

Определение ряда суммы квадратов индексов ($H^2 + K^2 + L^2$) для кристаллов с кубической сингонией производится методом проб. Из квадратичной формы следует, что отношение квадратов синусов углов отражения для разных линий рентгенограммы должно быть равно отношению соответствующих сумм квадратов индексов и, следовательно, отношению целых чисел:

$$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_{i-1}} = A = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_{i-1}^2 + K_{i-1}^2 + L_{i-1}^2},$$

или в сокращенном виде

$$\frac{\sum H_i^2}{\sum H_{i-1}^2} = A.$$

(9)

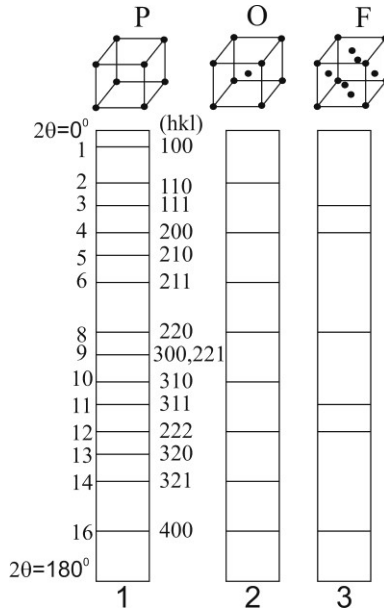


Рис. 11. Схема рентгенограмм веществ с кубической решеткой Бравэ: 1 – примитивная, 2 – ОЦК, 3 – ГЦК.

В качестве $(i - 1)$ -й линии можно взять первую и находить отношение $\sin^2\theta$ всех остальных линий к $\sin^2\theta_1$. Однако при этом может накапливаться погрешность в определении A_i (погрешность в определении θ_1 всегда имеет большую $\Delta\theta$ по сравнению с остальными линиями), что затруднит определение индексов интерференции. Таким образом, лучше каждый раз брать отношение квадрата синуса угла данной линии к квадрату синуса угла предыдущей линии, т.е.

$$\frac{\sin^2\theta_1}{\sin^2\theta_1}, \frac{\sin^2\theta_2}{\sin^2\theta_1}, \frac{\sin^2\theta_3}{\sin^2\theta_2}, \frac{\sin^2\theta_4}{\sin^2\theta_3} \dots$$

Следует помнить, что индексирование надо проводить отдельно для α -линий и отдельно для β -линий.

Из формулы (9) следует, что, зная сумму квадратов индексов предыдущей линии $(i - 1)$ -й линии и определив A_i из отношения синусов углов θ , можно определить сумму квадратов индексов i -й линии:

$$\sum H_i^2 = A_i \cdot \sum H_{i-1}^2. \quad (10)$$

Поскольку A_i всегда будет дробным числом, сумма квадратов индексов тоже будет дробным числом, поэтому его округляют до целого числа. Поиск индексов всегда начинается с первой линии, сумма квадратов индексов которой считается известной. Для примитивной решетки она равна 1, для ОЦК-решетки – 2, для ГЦК-решетки – 3. Соответственно, поочередно предполагая, что искомая структура имеет примитивную решетку Бравэ, затем ОЦК и, наконец, ГЦК, ищем совпадения полученного ряда $\sum H_i^2$ с рядом суммы квадратов индексов соответствующих решеток Бравэ (см. рис. 11). Найдя такое совпадение, можно сделать вывод о типе решетки Бравэ исследуемого вещества и определить соответствующие индексы интерференции.

Рассмотрим пример. Пусть отношения $A_i = \frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_{i-1}}$ получились такими, как указано в столбце 2 табл. 3. Далее

предполагаем, что исследуемое вещество имеет примитивную решетку, тогда сумма квадратов индексов первой линии равна 1 (см. табл. 3, столбец 4).

Для нахождения $\sum H_i^2$ второй линии по формуле (10) находим $1,27 \cdot 1 = 1,27$ и записываем в столбец 3, округляем до 1 (см. табл. 3, столбец 4). Аналогично находим сумму квадратов индексов для всех остальных линий. Видим, что ряд в колонке 4 не является рядом 1, 2, 3, 4, 5, характерным для примитивной решетки. Значит, наше предположение, что решетка примитивная, неверно.

Далее предполагаем, что вещество имеет ОЦК-решетку. Тогда $\sum H_i^2$ для первой линии равна 2. Действуя по аналогии, заполняем колонки 5 и 6. Полученный ряд суммы квадратов индексов 2, 3, 6, 8, 9 не соответствует ряду ОЦК-решетки. Значит, решетка Бравэ исследуемого вещества не является ОЦК-решеткой.

Наконец предполагаем, что вещество имеет ГЦК-решетку. Тогда $\sum H_i^2$ для первой линии равна 3. Заполняем колонки 7 и 8. Полученный ряд суммы квадратов индексов 3, 4, 8, 11, 12 полностью соответствует ряду ГЦК-решетки. Таким образом, исследуемое вещество имеет кубическую ГЦК-решетку.

Таблица 3

Пример метода проб для определения типа решетки Бравэ и индексов интерференции

п/п	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_{i-1}}$	$\sum H_i^2$ примитивная		$\sum H_i^2$ ОЦК		$\sum H_i^2$ ГЦК		HKL
		Дроб.	Округ.	Дроб.	Округ.	Дроб.	Округ.	
1	2	3	4	5	6	7	8	
1 _α	1				2		3	111
2 _α	1,27	1,27	1	2,54	3	3,81	4	200
3 _α	1,98	1,98	2	5,94	6	7,92	8	220
4 _α	1,37	2,74	3	8,22	8	10,96	11	311
5 _α	1,09	3,27	3	8,72	9	11,99	12	222

2.1.6. Индицирование рентгенограмм кристаллов средних сингоний

Индицирование веществ с кубической решеткой осуществляется достаточно легко аналитическим методом, описанным в предыдущем подразделе. Он основан на том, что отношение квадратов синусов для двух разных линий рентгенограммы должно быть равно соответствующему отношению сумм квадратов индексов, т.е. отношению целых чисел. Это позволяет, зная закон погасания для данной решетки Бравэ и индексы первой дебаевской линии, определить индексы интерференции всех остальных линий рентгенограммы (имеем право округлять A_i). Однако из квадратичных форм (см. табл. 2) для средних сингоний следует, что отношение квадратов синусов углов отражения для разных линий рентгенограммы не равно отношению целых чисел. Исходя из этого, аналитическое индицирование здесь не применимо.

Рассмотрим для примера кубический и тетрагональный кристаллы. Подставляя квадратичные формы для этих кристаллов в уравнение Вульфа – Брэгга, получим для кубических решеток: $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(H^2 + K^2 + L^2)$,

$$\text{а для тетрагональных: } \sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(H^2 + K^2 + \frac{a^2}{c^2}L^2).$$

Видно, что для кубических кристаллов дают отражения на одну дебаевскую линию плоскости, принадлежащие одному семейству, например $\{100\}$, или плоскости разных семейств, но имеющих одну и ту же сумму квадратов индексов, например плоскости (511) и (333) с суммой квадратов индексов 27. Получается, что от перестановки местами индексов конечная сумма неизменна, следовательно, и угол отражения. Однако для кристаллов средних сингоний при перестановке индексов получаются разные значения углов, например для плоскостей одного семейства (100) и (001). Таким образом, на рентгенограмме об-

разуются две линии, вместо одной по сравнению с кристаллами с кубической решеткой.

Можно заметить, что в кристаллах, например, с тетрагональной решеткой значения квадратичной формы и $\sin^2\theta$ меняются, как только меняются местами последний индекс и один из первых двух. При перестановке первых двух индексов эти значения остаются прежними. В общем случае, когда все три индекса плоскости различны, можно получить три разных значения квадратичной формы и $\sin^2\theta$ и, следовательно, три различных дебаевских кольца. Если два из трех индексов интерференции совпадут, то при перемене индексов местами получится лишь две линии на рентгенограмме. Наконец, при трех совпадающих индексах получится только одна линия. Если рассмотреть квадратичные формы для остальных кристаллов, то можно увидеть, что чем ниже сингония кристалла, тем больше линий на его рентгенограмме, а их интенсивность меньше. *В силу вышесказанного индицирование рентгенограмм кристаллов средних сингоний проводится графическим способом.*

Рассмотрим метод индицирования кристаллов с гексагональной решеткой.

Для кристаллов средних сингоний межплоскостное расстояние d при данных индексах зависит от двух параметров кристаллической решетки a и c и, соответственно, является функцией этих величин. Для построения плоского графика, с помощью которого можно было бы найти индексы интерференции для гексагональных кристаллов, используют то обстоятельство, что отношение межплоскостных расстояний d_2/d_1 для двух любых линий является функцией только отношения c/a и не зависит от самих периодов кристаллической решетки a и c :

$$\frac{d_2^2}{d_1^2} = \frac{\frac{4}{3} \cdot (h_1^2 + h_1 k_1 + k_1^2) + \frac{l_1^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2}}{\frac{4}{3} \cdot (h_1^2 + h_1 k_1 + k_1^2) + \frac{l_2^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2}}. \quad (11)$$

Если прологарифмировать соотношение (11), то очевидно, получим следующую зависимость $\lg d_2 - \lg d_1 = f(h, k, l, \frac{c}{a})$. Такую зависимость можно изобразить графически (рис. 12).

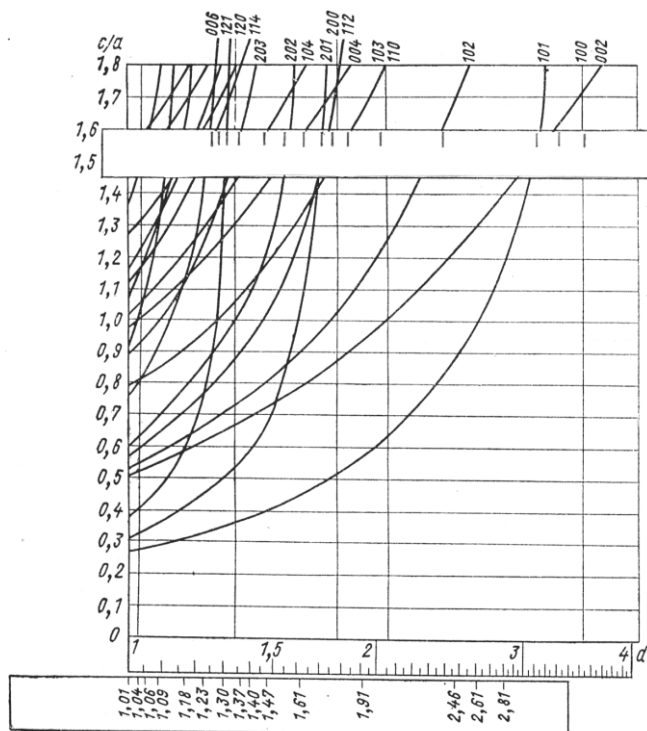


Рис. 12. Кривые Хэлла – Дэви для индирования рентгенограмм веществ с гексагональной решеткой [2]

На номограммах, построенных по методу Хэлла – Дэви, по оси абсцисс отложены логарифмы d^2 , а по оси ординат – c/a ($d_1 = d_{100}$ принято за единицу, $\lg d_{100} = 0$). Для индексов, у которых $L = 0$, зависимость представляется прямой, параллельной оси ординат. Остальные графики изображаются кривыми. Каждая из этих кривых показывает зависимость $\lg \frac{d_{100}^2}{d_{hkl}^2}$ и $\frac{c}{a}$ для плоскостей с определенными индексами в кристаллах с гексагональной решеткой. Расстояния между точками двух кривых для $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, имеющих одну и ту же ординату, равно разности соответствующих логарифмов, т.е. $\lg \frac{d_2^2}{d_1^2}$.

Логарифмы всех межплоскостных расстояний, меньших, чем d_{100} , будут отрицательные, так что кривые $\frac{c}{a} = f(\lg d^2)$ для всех индексов лежат слева от прямой (100). Исключение составляет часть кривой (001), для которой $c/a > 1$, или часть кривой (002), для которой $c/a > 2$ и т.д.

Индицирование с помощью графика Хэлла – Дэви для гексагональных решеток производят следующим образом. Под каждым графиком имеется масштабная линейка. Эта масштабная линейка используется для нанесения на полоску бумаги численных значений межплоскостных расстояний d . Затем линейку с нанесенными метками поворачивают на 180° и прикладывают к графику так, чтобы первый штрих, отвечающий наибольшему значению d (наименьшему значению $\sin\theta$) совместился с кривой (100) графика. Затем передвигают бумажную линейку таким образом, чтобы сохранялась параллельность оси абсцисс, а первая метка перемещалась вдоль линии (100). При этом ищут совпадение всех меток с какими-либо кривыми графика Хэлла – Дэви. Если это удастся, то находят индексы, указанные в конце каждой кривой, и по оси ординат определяют приблизительное отношение c/a .

Если не удастся добиться совпадения отметок на бумажной линейке с кривыми графика так, чтобы первая метка лежала на кривой (100), значит, линия (100) отсутствует на рентгенограмме, наблюдается погасание, обусловленное структурным фактором. Тогда первую метку перемещают по другим кривым графика (001), (002) и так далее, добиваясь полного совпадения всех меток с кривыми графика Хэлла – Дэви.

На практике графикам Хэлла – Дэви часто предпочитают графики Бьернстрема, для построения которых квадратичную форму преобразовали таким образом, чтобы обратная величина квадрата межплоскостного расстояния являлась функцией только отношения c/a . Рассмотрим это преобразование для кристаллов с гексагональной кристаллической решеткой. Перепишем квадратичную формулу в виде

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{H^2 + HK + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}, \quad (12)$$

где $d_{HKL} = d/n$, $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$, n – порядок отражения.

Прибавим к обеим частям выражения (12) выражение, вынесем за скобки выражение $\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}\right)$ и прологарифмируем, тогда получается

$$\lg \frac{1}{d_{HKL}^2} + \lg \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) = -\lg \left\{ \frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) - \left[\frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) - L^2 \right] \cdot \frac{1}{\frac{c^2}{a^2} + 1} \right\} = f. \quad (13)$$

Проанализируем правую часть формулы (13). Поскольку индексы интерференции числа целые, при данном отношении c/a функция f прерывна. Однако значение ее вполне определено и может быть нанесено на график как некоторая точка с абсциссой f и ординатой c/a или $\lg(c/a)$ для охвата большого интервала ординат. Для одних и тех же значений HKL и разных

c/a функция f непрерывна. Соединяя точки функции f для одних и тех же значений HKL и разных значений c/a , получают номографические кривые Бьернстрема (рис. 13), расстояние между которыми по горизонтали будет равно разности логарифмов обратных величин квадратов межплоскостных расстояний. Для данной тройки индексов HKL эта разность будет функцией только одной переменной c/a .

Графики Бьернстрема предпочтительнее графиков Хэлла – Дэви, так как благодаря тому, что отсчет ведется в логарифмическом масштабе не только по оси абсцисс, но и по оси ординат, охватывается больший диапазон значений c/a – от 0,2 до 5,0, по сравнению с диапазоном c/a от 0 до 2 на графиках Хэлла – Дэви.

Существенной особенностью кривых Бьернстрема является чрезвычайно удобное для работы их группирование. При перемещении справа налево на ось абсцисс опираются сначала линии с возрастающими значениями $(H^2 + HK + K^2)$ для кристаллов с гексагональной решеткой при $L = 0$, т.е. линии $HK0$; далее идут линии $HK1$, $HK2$ и т.д. На верхнюю сторону графика выходят линии $(00L)$, $(10L)$ и т.д.

Такое размещение линий обусловлено особенностями функции f .

Если $c/a \ll 1$, то ввиду этого в нижней части графика наибольшие значения величина f должна иметь для индексов $(HK0)$, несколько меньшие для $(HK1)$ и т.д.

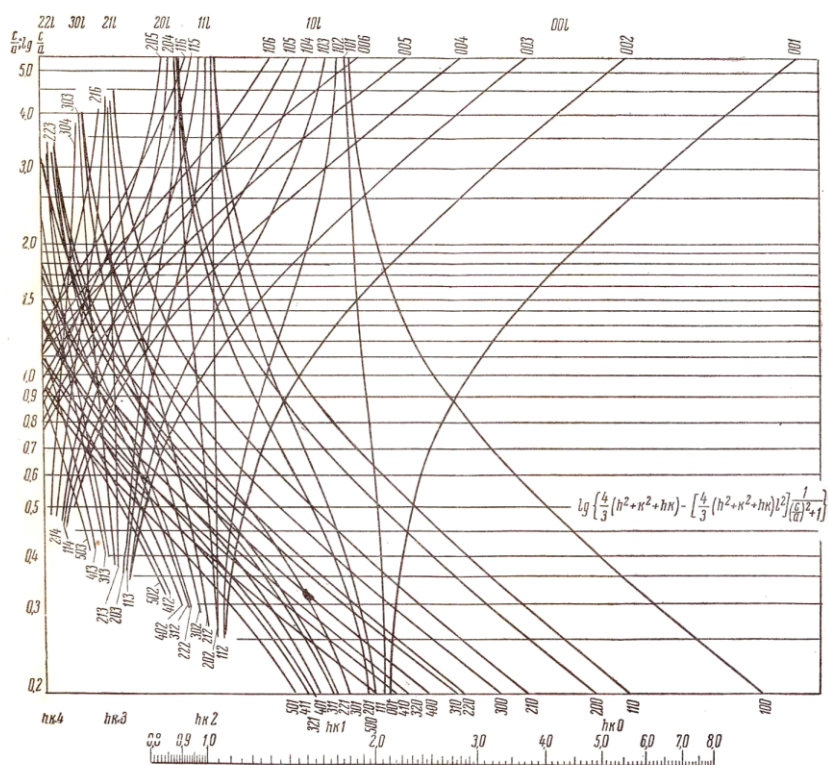


Рис. 13. Графики Бьернстрема для гексагональной сингонии [2]

Если $c/a \gg 1$ (верхняя часть графика), то $\frac{1}{(\frac{c}{a})^2 + 1} \ll 1$ и $f \approx \lg \left(\frac{4}{3} (H^2 + HK + K^2) \right)$. Наибольшие значения f должны здесь отвечать индексам (00L), далее идут линии (10L), (11L) и т.д.

Индицирование с помощью графика Бьернстрема для гексагональных решеток производят следующим образом. На ребро бумажной полоски наносят найденные по рентгенограмме значения $d/n = d_{hkl}$ с помощью приложенной к графикам логарифмической линейки. Последующие операции выполняют так же, как и при использовании кривых Хэлла – Дэви, но сначала от-

метку на линейке, отвечающую первой α -линии рентгенограммы, перемещают вдоль линий графика с меньшими индексами, которые опираются на нижнюю кромку графика (правая часть оси абсцисс), а затем, при несовпадении отметок с этими кривыми, перемещают вдоль кривых с меньшими индексами, которые выходят на верхнюю кромку графика.

При практическом выполнении графического индицирования необходимо иметь в виду, что каждая отметка d_{HKL} должна совпасть с какой-либо кривой, тогда как не каждая кривая обязательно должна совпадать с какой-либо отметкой. Некоторые кривые графика могут оказаться вне отметки. Это означает, что линия с соответствующими индексами (HKL) на рентгенограмме данного вещества гасится.

Индицирование рентгенограмм поликристаллов средних сингоний существенно облегчается, когда известен структурный тип вещества, так как для каждого структурного типа, во-первых, известны законы погасания интерференций и, во-вторых, отношение c/a колеблется в сравнительно узких пределах. Так, для фаз с компактной гексагональной решеткой c/a лежит в пределах 1,58–1,9 и на рентгенограммах отсутствуют линии, для которых при нечетном L сумма $2H + K$ делится на три: (001), (111), (003), (113) и др. *Графическое индицирование линий рентгенограммы с большими брэгговскими углами θ бывает затруднительным, а часто невозможным или маловероятным, так как на графике кривые, отвечающие большим значениям $\sin\theta$, лежат очень тесно и однозначное совпадение отметок с ними установить трудно.* В таком случае индексы для высших порядков отражений следует искать аналитически, используя индексы первых линий, найденных графически, и вычисленные по ним значения периодов решетки a и c . Для аналитического индицирования задается тройка индексов и рассчитывается $\sin^2\theta_{\text{теор.}}$ по формуле (14) для гексагональных кристаллов. Сравнивая $\sin^2\theta_{\text{теор.}}$ с экспериментально найденным $\sin^2\theta_{\text{эсп.}}$ из

промера рентгенограммы, находят такие HKL , при которых $\sin^2\theta_{\text{теор.}}$ совпадает с $\sin^2\theta_{\text{эксп.}}$ (с точностью в пределах погрешности).

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{4}{3} \cdot \frac{H^2 + HK + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \right). \quad (14)$$

2.1.7. Определение размеров элементарной ячейки

А. Для кубических кристаллов

После индирования рентгенограммы исследуемого вещества с кубической решеткой период последней легко определяется по формуле

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}. \quad (15)$$

Ошибка в определении параметра решетки Δa равна ошибке определения межплоскостного расстояния Δd . Применяя правила дифференцирования для уравнения Вульфа – Брэгга по d и θ , получаем

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}\theta\Delta\theta, \text{ тогда } \frac{\Delta a}{a} = -\text{ctg}\theta\Delta\theta. \quad (16)$$

Из формулы (16) следует, что Δa зависит от угла θ и при $\theta \rightarrow 90^\circ$ $\Delta a \rightarrow 0$.

Таким образом, значения параметра решетки, полученные для всех линий, усреднять нельзя. Для определения окончательного значения a следует построить график $a = f(\theta)$ и проэкстраполировать его до угла $\theta = 90^\circ$.

После нахождения окончательного значения параметра решетки необходимо сравнить его с табличным значением и проверить правильность определения типа решетки Бравэ, вычислив число атомов N , приходящихся на одну элементарную

ячейку, исходя из того, что плотность вещества определяется как $\rho = \frac{M}{V} = \frac{NAmt}{V}$, где V – объем элементарной ячейки кубических кристаллов, $V = a^3$; A – атомный вес исследуемого вещества; m – масса атома водорода, $m = 1,66 \cdot 10^{-24}$ г. Тогда

$$N = \frac{\rho a^3}{A \cdot 1,66}. \quad (17)$$

Б. Для гексагональных кристаллов (средние сингонии)

После индирования рентгенограммы исследуемого вещества с гексагональной решеткой определяются его параметры решетки a и c и уточняется отношение c/a по двум-трем последним линиям. Это можно сделать, решая системы уравнений для любых пар линий. В некоторых случаях это можно сделать и не решая систему уравнений: по линиям $HK0$ определяют период a , а по линиям $00L$ – период c .

Выведем для определения параметров решетки a и c расчетные формулы в случае гексагональных кристаллов. В формуле (12) введем следующие обозначения: $H^2 + HK + K^2 = A$, $aL^2 = B$. Далее обозначим A и B для пары линий i и j через A_i , A_j и B_i , B_j ; $d_{H_iK_iL_i} = d_i$ и $d_{H_jK_jL_j} = d_j$ соответственно. Тогда имеем пару уравнений

$$\begin{cases} \frac{1}{d_i^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_i}{a^2} + \frac{B_i}{c^2} \\ \frac{1}{d_j^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_j}{a^2} + \frac{B_j}{c^2} \end{cases} \quad (18)$$

Решая эту систему уравнений, получаем формулы для расчета параметров решетки гексагональных кристаллов:

$$a^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_i B_j - A_j B_i}{\frac{B_j}{d_{H_iK_iL_i}^2} - \frac{B_i}{d_{H_jK_jL_j}^2}}, c^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_i B_j - A_j B_i}{\frac{A_i}{d_{H_jK_jL_j}^2} - \frac{A_j}{d_{H_iK_iL_i}^2}}. \quad (19)$$

2.1.8. Практическая часть. Лабораторная работа № 1

Цель работы – знакомство с дифракционным структурным анализом и основными методами расчета различных параметров материалов.

Задачи:

- рассчитать межплоскостные расстояния;
- определить индексы отражающих плоскостей;
- определить тип решетки Бравэ;
- вычислить период кубической решетки;
- вычислить число частиц в элементарной ячейке.

Необходимо получить рентгенограмму в камере РКД, после чего можно приступать к ее расчету. Работу с рентгенограммой необходимо начинать с нумеровки всех линий в порядке возрастания, которые располагаются между отверстиями выхода и входа дифракционных линий. Нумерацию линий необходимо начинать с малых углов. Малые углы характеризуются отсутствием дублетных линий и меньшей шириной линий (см. рис. 9). Плохо различимые линии можно аккуратно пометить карандашом (точкой чуть выше центра линии). Стоит также определить и отметить центр рентгенограммы вблизи отверстий для дальнейшей работы на компараторе (рис. 14). Для определения координаты выхода рентгеновских лучей $K_{\text{вых}}$ необходимо пронумеровать три самые четкие линии слева от выходного отверстия теми же номерами со штрихом, что и симметричные им справа от выходного отверстия (см. рис. 14). Для нахождения координаты входного отверстия рентгеновских лучей $K_{\text{вх}}$ поступают аналогично, только штриховые линии теперь будут справа от входного отверстия.

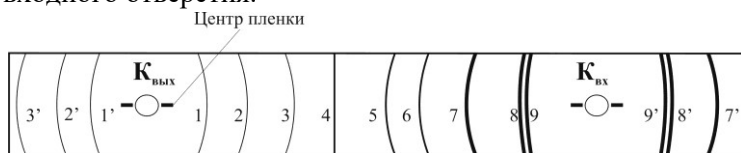


Рис. 14. Общий вид рентгенограммы

Для определения θ_i в формуле (2) необходимо знать величину l_i . Для этого определяют l_i для всех линий рентгенограммы. Измерения можно проводить с помощью линейки (точность промера 0,5 мм) или с помощью специального оптического микроскопа – компаратора (точность промера 0,05 мм). Линия промера должна проходить вдоль рентгенограммы строго по ее экватору.

При измерениях с помощью линейки l_i находят следующим образом. Измеряют радиус первого дифракционного кольца и делят его пополам. Это будет расстояние l_1 . Затем на первую линию ставят деление линейки, отвечающее l_1 , и, не сдвигая линейки, производят отсчет l_i для всех остальных линий. Поскольку точность измерений линейкой не превышает ошибки из-за неточности, связанной с неопределенностью радиуса пленки, $\theta_i = l_i$ при $2R_{\text{камеры}} = 57,3$ мм (камера РКД) или $\theta_i = l_i/2$ при $2R_{\text{камеры}} = 114,6$ мм (камера РКУ).

При измерении l_i на компараторе (специальный оптический микроскоп) непосредственно измеряется расстояние L_i от некоторой произвольной точки отсчета до искомой линии. Значение $l_{\text{изм}}$ для линий находим по следующей формуле (так как l_i получаем непосредственно из измерений без учета поправок, обозначим ее через $l_{\text{изм}}$):

$$l_{\text{изм}i} = L_i - K_{\text{вых}}, \quad (20)$$

$K_{\text{вых}}$ и $K_{\text{вх}}$ рассчитывается для трех симметричных линий, а затем усредняется

$$\langle K_{\text{вых}} \rangle = \begin{cases} (L_1' + L_1)/2 \\ (L_2' + L_2)/2 \\ (L_3' + L_3)/2 \end{cases} \quad (21)$$

Если измерения проводятся с помощью компаратора, то при дальнейших расчетах необходимо использовать не радиус камеры, а эффективный радиус пленки $R_{\text{эф}}$, который находится из условия равенства расстояния между координатой входа и

выхода рентгеновских лучей длине полуокружности радиусом $R_{\text{эф}}$:

$$\pi R_{\text{эфф}} = K_{\text{вх}} - K_{\text{вых}} \leftrightarrow R_{\text{эфф}} = \frac{1}{\pi} (K_{\text{вх}} - K_{\text{вых}}). \quad (22)$$

Эффективный диаметр камеры $2R_{\text{эф}}$ должен быть близок к диаметру камеры РКД. По полученному значению контролируется правильность измерений. Если $2R_{\text{эф}}$ не сильно отличается от диаметра камеры РКД, то измерения выполнены правильно, иначе необходимо повторить измерения или проверить расчеты. Определив $R_{\text{эф}}$ и $l_{\text{изм}}$ по формуле (2), находим

$$\theta_{\text{изм}} = \frac{l_{\text{изм}}}{2R} \text{ (рад)}. \quad (23)$$

Далее расчеты проводятся по формулам (3)–(17) и заполняется табл. 4.

Исходные данные:

Исследуемый образец (поликристалл): _____

Радиус образца: _____

Плотность образца: _____

Диаметр камеры Дебая: _____

Излучение _____ анода

$$\lambda_{\alpha_1} = \text{_____} \text{ \AA}, \lambda_{\alpha_2} = \text{_____} \text{ \AA}, \lambda_{\beta} = \text{_____} \text{ \AA}$$

$$\lambda_{\alpha_{\text{ср}}} = \frac{2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2}}{3} = \text{_____} \text{ \AA}$$

Отчет должен быть оформлен в соответствии с ГОСТ 7.32–2017.

В заключении обязательно должны быть отражены все полученные результаты в соответствии с целью и задачами лабораторной работы.

Таблица 4

Расчет рентгенограмм кристаллов с кубической решеткой

Номер линии	L , мм	$l_{\text{изм}}$, мм	$\theta_{\text{изм}}$, рад	Δ , мм	$l_{\text{ист}}$, мм	$\theta_{\text{ист}}$, рад	$\sin\theta_{\text{ист}}$	α, β	d/n , \AA	$\sin^2\theta_{\text{ист}}$	$A = \frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_{i-1}}$	$\sum H^2$ дробное	$\sum H^2$ округл.	HKL	a , \AA	Δa
1							До четырех знаков после запятой									
2																
3																
4																
5																
...																
...																
...																
n																

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Привести схему метода порошков?
2. Как подобрать фильтр излучения? Какие существуют способы устранения β -излучения?
3. Какой вид дебаеграммы будет на плоской и цилиндрической пленках?
4. Какие плоскости дают отражения на одну дебаевскую линию?
5. Как определить брэгговский угол отражения при съемке на цилиндрическую пленку?
6. Как зависит поправка на поглощение от брэгговского угла?
7. Как зависит ширина линии от брэгговского угла и коэффициента поглощения?
8. Как повлияет на вид дебаеграммы изменение: а) расстояния «образец – пленка» (диаметр камеры); б) анода рентгеновской трубки?
9. Как определить линии, получающиеся в результате отражения β -излучения?
10. Чем отличаются дебаеграммы (при одинаковых условиях съемки) разных веществ с одинаковой структурой, например Cu и Ni или NaCl и LiF?
11. Вывести законы погасания для примитивной, ОЦК- и ГЦК-решеток.
12. Как отличить примитивную, ОЦК- и ГЦК-решетки по дебаеграмме?
13. От чего зависит число линий на дебаеграмме? Как теоретически рассчитать индексы последней линии?
14. Почему вещества со сложной структурой, принадлежащие низшим сингониям, дают много линий на дебаеграмме?

15. Необходимо ли знание сингонии при расчете параметра решетки по дебаеграмме?

16. Как зависит точность определения межплоскостных расстояний от брэгговского угла?

17. Как теоретически рассчитать дебаеграмму данного вещества? Что должно быть для этого известно? Уметь нарисовать дебаеграмму для любого вещества.

2.1.9. Практическая часть. Лабораторная работа № 2

Цель работы – знакомство с дифракционным структурным анализом и основными методами расчета различных параметров материалов.

Задачи:

- рассчитать межплоскостные расстояния;
- определить индексы отражающих плоскостей;
- вычислить периоды решетки (a и c) исследуемого вещества с гексагональной решеткой.

Необходимо получить рентгенограмму в камере РКУ, после чего можно приступить к ее расчету. Работа с рентгенограммой и расчет межплоскостных расстояний производятся аналогично лабораторной работе № 1. Индексирование рентгенограмм с гексагональной решеткой проводится графическим способом. Для этого сначала отделяют линии β - от α -линий, руководствуясь тремя признаками (см. подраздел 2.1.4). Однако что касается третьего признака, то вместо равенства $\frac{\sin\theta_\alpha}{\sin\theta_\beta} = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta}$ для простоты расчетов можно использовать то обстоятельство, что межплоскостные расстояния, определенные для данной плоскости по β -линии и α -линии, должны совпадать: $\frac{\lambda_\beta}{2\sin\theta_\beta} = \frac{\lambda_\alpha}{2\sin\theta_\alpha}$. Ввиду этого рассчитывают d/n , предполагая сначала, что все рентгеновские линии дебаеграммы образованы α -излучением, затем предполагают, что линии – это β -рефлексы. Все расчетные результаты заносятся в табл. 5.

- После разделения линий на α и β для контроля правильности расчетов необходимо сопоставить вычисленные значения $(d/n)_\alpha$ с табличными [4, 5].

- Полученные значения $(d/n)_a$ нанести на ребро полоски бумаги с помощью приложенной к графику Бьернстрема [6] логарифмической линейки. Затем произвести графическое индексирование, описанное в подразделе 2.1.6.

- По первым 2–3 линиям с наименьшими индексами вычислить параметры a и c исследуемого вещества по формуле (19).

- Используя вычисленные параметры a и c , уточнить определенные индексы. Для этого по формуле (14) найти $\sin^2\theta_{\text{теор}}$. Если он совпадает в пределах погрешности с $\sin^2\theta_{\text{эксп}}$, то индексы данной линии найдены верно. Если совпадения нет, значит, необходимо уточнить индексы по графикам Бьернстрема либо методом подбора. Для этого полезно воспользоваться вспомогательной табл. 6, которую заранее рассчитывают.

- Для нескольких пар линий с большими брегговскими углами определить значения периодов кристаллической решетки исследуемого вещества a и c и отношения c/a .

- Написать отчет согласно ГОСТ 7.32–2017. В заключении обязательно должны быть отражены все полученные результаты в соответствии с целью и задачами лабораторной работы.

Исходные данные:

Исследуемый образец (поликристалл): _____

Гексагональная сингония.

Радиус образца: _____

Диаметр универсальной камеры РКУ: _____

Излучение _____ анода

$\lambda_{\alpha_1} = \text{_____} \text{Å}, \lambda_{\alpha_2} = \text{_____} \text{Å}, \lambda_{\beta} = \text{_____} \text{Å}, \lambda_{\alpha_{\text{cp}}} = \text{_____} \text{Å}$

Таблица 5

Расчет рентгенограмм кристаллов с гексагональной решеткой (средние сингонии)

Номер линии	L , мм	$l_{\text{изм}}$, мм	$\theta_{\text{изм}}$, рад	Δ , мм	$l_{\text{ист}}$, мм	$\theta_{\text{ист}}$, рад	$\sin\theta_{\text{ист}}$	$(d/n)_{\alpha}$	$(d/n)_{\beta}$	$(d/n)_{\text{табл.}}$	hkl	$\sin^2\theta_{\text{эксп}}$	$\sin^2\theta_{\text{теор}}$	a , Å	c , Å	c/a , Å
1							До четырех знаков после запятой									
2																
3																
4																
5																
...																
...																
...																
n																

Вспомогательная таблица для расчета индексов отражения

$H^2 + HK + L^2$	HK	L	$\sin^2\theta_{\text{теор}}$
0	00	1	
		2	
		3	
		4	
		5	
		6	
1	10	0	
		1	
		2	
		3	
		4	
		5	
3	11	6	
		0	
		1	
		2	
		3	
		4	
4	20	5	
		6	
		0	
		1	
		2	
		3	
		4	
		5	
		6	
		0	
		1	
		2	

$H^2 + HK + L^2$	HK	L	$\sin^2\theta_{\text{teop}}$
7	21	0	
		1	
		2	
		3	
		4	
		5	
9	30	0	
		1	
		2	
		3	
		4	
12	22	0	
		1	
		2	
		3	
		4	
13	31	0	
		1	
		2	
		3	
		4	
16	40	0	
		1	
		2	
		3	
		4	

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Вывести формулу для поправки на поглощение исследуемого образца. Когда и почему эта поправка мала?
2. Как зависит ширина линии на дебаеграмме от брэгговского угла и коэффициента поглощения?
3. Как определить эффективный радиус пленки?
4. Почему дебаеграмму вещества с решеткой, соответствующей средним сингониям, нельзя рассчитывать аналитическим способом?
5. Почему вещества со сложной структурой, принадлежащие низшим сингониям, дают много линий на дебаеграмме?
6. Как зависит точность определения межплоскостных расстояний от брэгговского угла?
7. Как построить кривую Хэлла – Дэви?
8. В чем заключается принцип построения кривых Бьернстрема? В чем их преимущество перед кривыми Хэлла – Дэви?
9. Почему не считают окончательными значения параметров кристаллической решетки a и c , полученные для линий дебаеграммы с малыми углами θ ?
10. Как уточнить индексы последних линий?
11. Сколько линий на дебаеграмме дадут плоскости, отличающиеся либо перестановкой индексов, либо их знаками (привести несколько примеров)?

2.2. Метод вращения

Методом вращения называется способ получения дифракционной картины, возникающей при вращении монокристалла около заданного кристаллографического направления при облучении его монохроматическими рентгеновскими лучами. Пленку, на которой фиксируется дифракционная картина, называют рентгенограммой вращения.

В методе вращения применяются монокристаллические образцы. Перечислим основные области применения метода вращения:

- Определение размеров элементарной ячейки.
- Определение типа решетки Бравэ.
- Определение числа частиц в элементарной ячейке.
- Определение пространственной группы кристалла.

2.2.1. Основные уравнения дифракции рентгеновских лучей

Рентгенографические исследования различных структур проводят на основе результатов дифракции рентгеновских лучей на электронах атомов. Рассмотрим условия дифракции рентгеновских лучей, сделав ряд допущений:

- пренебрегаем тепловыми колебаниями атомов;
- падающие рентгеновские лучи строго параллельны и строго монохроматичны;
- кристалл имеет идеальное строение;
- считаем, что все электроны сосредоточены в одной точке и говорим о рассеянии рентгеновских лучей атомами кристаллической решетки.

А. Случай одномерной решетки (1D)

Пусть на атомы 1, 2, 3... (рис. 15), расположенные с периодом решетки a , падает под углом α_0 плоская волна монохрома-

тических рентгеновских лучей. Рассеянные этими атомами лучи интерферируют, и для того, чтобы на большом расстоянии от атомного ряда в направлении, характеризуемом углом α , амплитуды всех колебаний складывались, необходимо и достаточно, чтобы разность хода лучей, идущих от каждой пары соседних атомов, содержала целое число $H = 1, 2, 3 \dots$ длин волн λ :

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = H\lambda. \quad (24)$$

Направление лучей, характеризующихся углом α (см. уравнение (24)), будет соответствовать максимуму интенсивности рассеянных лучей. В этом случае говорят, что в направлении α возникает «отраженный» луч (*условие Лауэ*). В других направлениях суммарная амплитуда рассеянных лучей равна нулю.

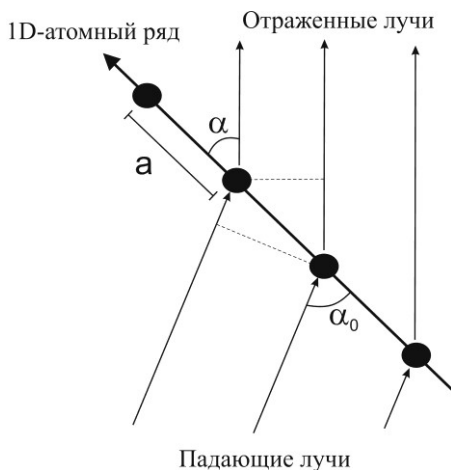


Рис. 15. Дифракция на одномерной решетке

Решим уравнение (24) относительно α :

$$\cos\alpha = \cos\alpha_0 + \frac{H\lambda}{a}. \quad (25)$$

Если представить себе возможность реального существования 1D-атомного ряда, то при постоянном H рассеянные лучи образуют конус с раствором α и осью, совпадающей с направлением атомного ряда. Для различных значений получим систему коаксиальных конусов, вложенных друг в друга (рис. 16). Один и тот же атомный ряд будет отклонять падающие на него лучи тем сильнее, чем больше длина волны. Сплошной спектр в свою очередь разложится после рассеяния атомным рядом в спектр. Следы конусов на фотопленке, параллельной ряду, будут гиперболы (см. рис. 16, а), а на плоскости, перпендикулярной ряду, будут окружности (см. рис. 16, б).

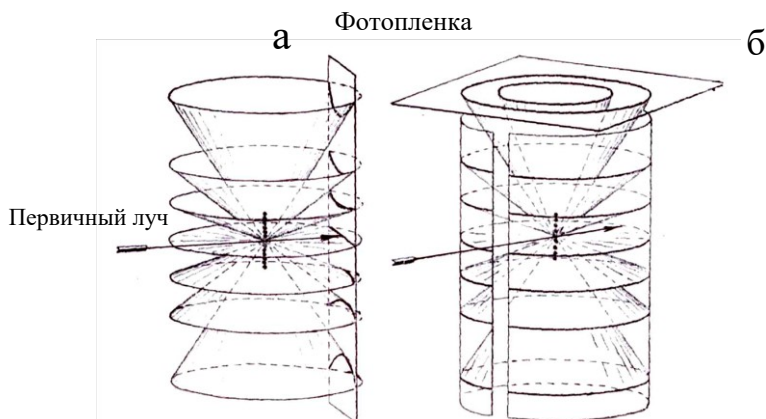


Рис. 16. Дифракционные линии на фотопленке в результате дифракции рентгеновских лучей атомным рядом [7]: а – на фотопленке, параллельной ряду; б – на фотопленке, перпендикулярной ряду

Общее число дифракционных направлений определяется соотношением между λ и a . Если первичный луч падает перпендикулярно атомному ряду, т.е. $\cos\alpha_0 = 0$, то из уравнения (25) можно определить число дифракционных направлений.

Поскольку максимальное значение $\cos\alpha - \cos\alpha_0 = 2$, то из формулы (24) следует, что $\frac{\lambda}{a} < 2$. Это соотношение являет-

ся условием существования дифракционного эффекта. Если длина волны рентгеновского излучения будет больше удвоенного периода решетки, дифракционный эффект наблюдаться не будет. По этой причине световые лучи не могут давать аналогичного дифракционного эффекта, так как их длина волны много больше периодов решетки кристаллов.

Б. Случай двумерной решетки (2D)

Двумерной решеткой называется атомная плоскость, параллельная двум кристаллографическим осям. Ее можно рассматривать как систему атомных рядов с периодом a , параллельных первой оси и отстоящих друг от друга на расстоянии b (b – это период решетки по второй кристаллографической оси) (рис. 17). Рентгеновские лучи, рассеянные каждым из рядов двумерной решетки, пойдут по конусам согласно уравнению (25). Необходимо учесть взаимодействие лучей, идущих от параллельных атомных рядов (1 и 1'). Для этих рядов разность хода лучей равна $AB - CD = b(\cos\beta - \cos\beta_0)$. Лучи будут усиливать друг друга, когда $b(\cos\beta - \cos\beta_0) = K\lambda$, (K – целое число). Таким образом, чтобы в выбранном направлении происходило усиление рентгеновских лучей, рассеянных атомами плоскости, необходимо выполнение двух условий типа условия (25) для соответствующих одномерных решеток:

$$\begin{cases} \cos\alpha = \cos\alpha_0 + \frac{H\lambda}{a}; \\ \cos\beta = \cos\beta_0 + \frac{K\lambda}{b}, \end{cases} \quad (26)$$

где β_0 и β – углы падающего и отраженного лучей со вторым рядом.

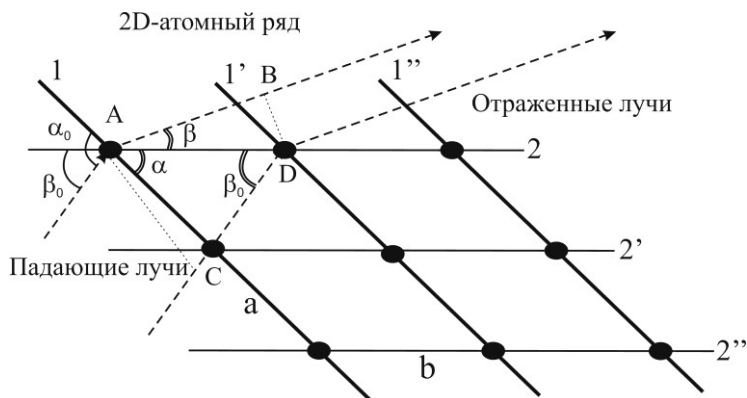


Рис. 17. Дифракция на двухмерной решетке

Геометрически это означает, что отраженный луч должен одновременно лежать на пересечении двух конусов, описанных вокруг обеих кристаллографических осей (рис. 18), т.е. прямые пересечения конусов, принадлежащих двум атомным рядам 1 и 2 (одновременно должны выполняться условия системы уравнений (26)), и будут давать направления лучей, отраженных атомной плоскостью. Вдоль остальных образующих направлений интенсивность рассеяния рентгеновских лучей будет равна нулю.

В. Случай трехмерной решетки (3D)

Рассуждения, приведенные для двухмерной атомной сетки, можно почти буквально привести и для трехмерной сетки атомов, расположенных по узлам решетки. Очевидно, что при прохождении рентгеновских лучей через пространственную решетку дифракция будет наблюдаться в тех направлениях, для которых будут одновременно выполняться три уравнения, *называемые условиями Лауэ*:

$$\begin{cases} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = H\lambda; \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) = K\lambda; \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = L\lambda, \end{cases} \quad (27)$$

где c – период решетки в направлении третьей кристаллографической оси; γ_0 и γ – углы между третьей осью и падающим и отраженным лучами; L – целое число. Целые числа HKL называются индексами дифракционного луча. В общем виде вдоль любого направления с периодом идентичности J условие Лауэ можно записать в виде $\left(J, \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}\right) = N$.

Для одновременного решения всех трех уравнений при каких-либо определенных значениях (HKL) необходимо, чтобы линия пересечения двух конусов была одновременно образующей третьего конуса, описанного вокруг третьей кристаллографической оси (рис. 19). В общем случае совместное решение этих уравнений невозможно. Для решения уравнений (27) нужно подобрать соответствующим образом один из параметров: длину волны излучения или ориентацию кристалла относительно падающего луча, т.е. углы α_0 , β_0 и γ_0 . *Достичь этого на практике можно, например, с помощью вращения кристалла при заданной длине волны излучения.*

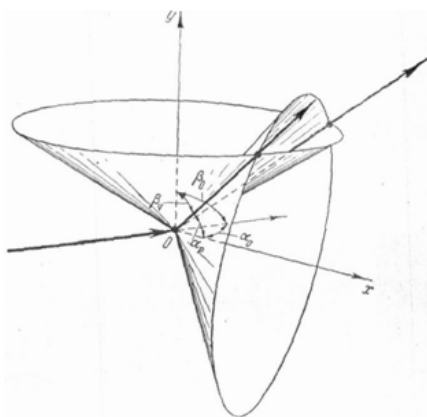


Рис. 18. Дифракционные конусы для 2D-атомной сетки[7]

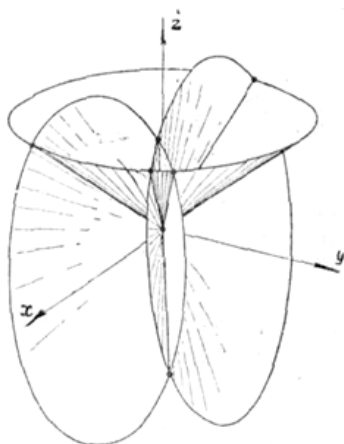


Рис. 19. Дифракционные конусы для 3D-атомной сетки[7]

2.2.2. Схема метода вращения

В методе вращения дифракционная картина получается от монокристалла, вращающегося вокруг определенного кристаллографического направления, при облучении образца характеристическим рентгеновским излучением. В большинстве случаев дифракционная картина регистрируется на цилиндрическую фотопленку (реже на плоскую), окружающую кристалл так, что ось цилиндра совпадает с осью вращения ([100], [010] или [001]), которая, как правило, перпендикулярна первичному рентгеновскому лучу (рис. 20).

Рефлексы рентгенограммы, являющиеся следами лучей, отраженных от различных атомных плоскостей, располагаются *по прямым слоевым линиям*. Через след первичного луча проходит нулевая слоевая линия. Следующие над ней +1, +2... слоевые линии, а под ней -1, -2... слоевые линии. Если первичный пучок направлен перпендикулярно оси вращения, положительные и отрицательные слоевые линии располагаются симметрично относительно нулевой слоевой линии. При наклонном падении первичного луча эта симметрия нарушается.

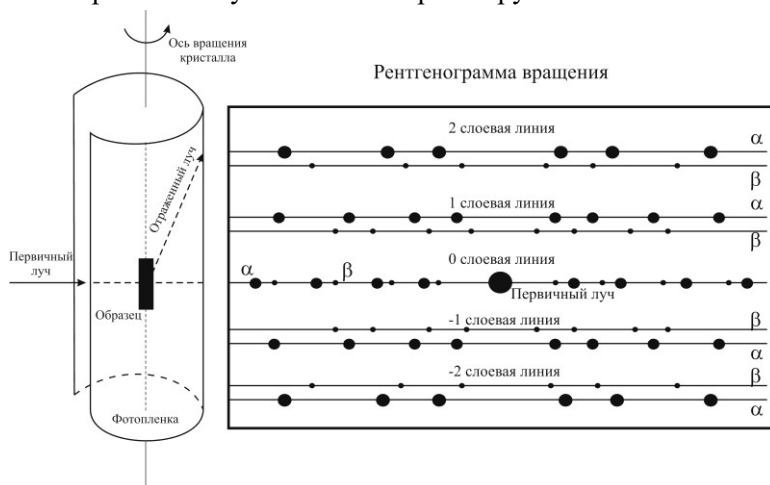


Рис. 20. Рентгенограмма вращения

Дифракционная картина образуется следующим образом. Поскольку в произвольном положении монокристалла вероятность возникновения отраженного луча очень мала, уравнение Вульфа – Брэгга может оказаться выполненным только случайно. Однако при вращении монокристалла его плоскости непрерывно меняют свой угол, образуемый ими с первичным рентгеновским пучком, и в какой-то короткий момент времени данная плоскость оказывается в отражающем положении. Соответственно, на фотоплёнке появляется рефлекс. При длительном вращении монокристалла отражающая плоскость многократно проходит через это положение и таким образом усиливает интенсивность рефлекса.

Как видно из рис. 20, дифракционная картина представляет собой рефлекс, расположенные вдоль слоевых линий. Такая зависимость имеет следующий смысл. Из уравнений (27) следует, что отраженный от атомной плоскости рентгеновский луч должен быть линией пересечения трех конусов, осями которых являются основные кристаллографические направления. При вращении монокристалла падающий рентгеновский луч изменяет свой угол относительно любого основного направления, за исключением того, который совпадает с осью вращения. Следовательно, любой из отраженных лучей должен быть образующей конуса, осью которого является это направление. Пересечение такого конуса с цилиндрической плёнкой, расположенной вокруг этой же оси (направления), произойдет по окружности (рис. 21), которая после распрямления фотоплёнки даст прямую линию (слоевую). Поскольку отраженные от плоскости рентгеновские лучи возникают не непрерывно во время вращения, а лишь в определенных положениях монокристалла, на плёнке получается не сплошная прямая линия, а только отдельные рефлексы, лежащие на ней.

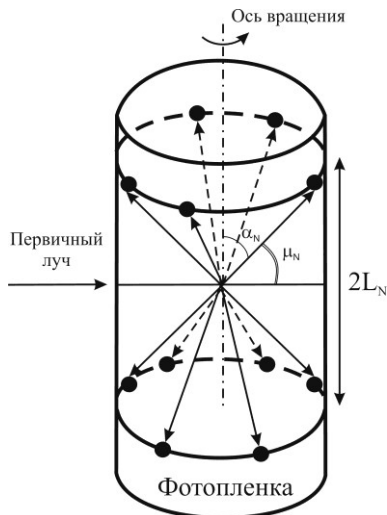


Рис. 21. Схема метода вращения

Описанные рефлексy (дифракционные пятна) по аналогии с методом порошков могут быть образованы как α -излучением, так и β -излучением. Чтобы можно было отделить α -слоевые линии от β -слоевых линий, должны выполняться следующие условия:

- β -слоевые линии располагаются параллельно α -слоевым линиям;

- рефлексy β -слоевых линий менее интенсивны, чем α -рефлексy с тем же номером;

- в силу того, что $\lambda_\beta < \lambda_\alpha$, то т.е. β -линия лежит ближе к нулевой слоевой линии, чем α -линия с тем же номером;

- $\frac{\sin \mu_N^\beta}{\sin \mu_N^\alpha} = \frac{\lambda_\beta}{\lambda_\alpha}$;

- нулевая слоевая линия является общей для α - и β -рефлексов. Для них $\frac{\sin \theta^\beta}{\sin \theta^\alpha} = \frac{\lambda_\beta}{\lambda_\alpha}$.

2.2.3. Расчет периода идентичности по направлению оси вращения

Из условий Лауэ (уравнение (27)) и схемы метода вращения вытекает весьма простой способ определения периода решетки по направлению оси вращения. Должно выполняться условие Лауэ, соответствующее оси вращения, например вдоль направления оси a . Тогда $J(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = N\lambda$, где N – целое число, J – период идентичности вдоль оси вращения. При перпендикулярной съемке, когда падающий рентгеновский луч перпендикулярен оси вращения монокристалла, $\alpha_0 = 90^\circ$ и $J\cos\alpha = N\lambda$.

Для $\alpha = 90^\circ$ $\cos\alpha = 0$, т.е. конус вырождается в плоскость, которая на фото пленке дает слоевую линию, проходящую через первичный пучок рентгеновских лучей ($N = 0$). N имеет смысл номера слоевой линии. Если вместо угла α_N подставить угол μ_N (см. рис. 21), дополняющий угол α_N до 90° , то получим

$$J = \frac{N\lambda}{\sin\mu_N}. \quad (28)$$

Угол μ_N вычисляется по измеренному расстоянию $2L_N$ между симметричными слоевыми линиями:

$$\operatorname{tg}\mu_N = \frac{2L_N}{D}, \quad (29)$$

где D – диаметр цилиндрической фото пленки. Таким образом, зная диаметр пленки, расстояние между слоевыми линиями и ориентируя вдоль оси вращения какой-либо вектор кристаллической решетки, можно легко вычислить период кристаллической решетки в данном направлении.

2.2.4. Интерпретация метода вращения с помощью обратной решетки

Понятие обратной решетки лишено какого-либо физического смысла, а является вспомогательным математическим аппаратом, упрощающим решение ряда задач рентгеноструктурного анализа.

По определению, обратной решеткой называется решетка, построенная на векторах \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* , связанных с векторами прямой решетки \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} следующими условиями:

$$\vec{a}^* = \frac{1}{\vec{a}}, \vec{b}^* = \frac{1}{\vec{b}}, \vec{c}^* = \frac{1}{\vec{c}}. \quad (30)$$

Эти уравнения полностью определяют направление и длину векторов обратной решетки \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* .

Как известно из источника [1], в отражении рентгеновских лучей участвуют те узлы обратной решетки, которые лежат на поверхности сферы Эвальда (сферы отражения). Допустим, что нам известны векторы прямой кристаллической решетки. Построим жестко связанную с ней обратную решетку (рис. 22). Один из атомных узлов примем за начало координат O . Пусть на кристалл падает рентгеновский пучок по направлению S_0 . Из точки O отложим в обратном направлении вектор OA длиной $1/\lambda$: $\vec{OA} = -\frac{\vec{S}_0}{\lambda}$. Из точки A радиусом $1/\lambda$ опишем сферу Эвальда. Если она пересечет какой-либо атомный узел обратной решетки (точка B), то в направлении AB , соединяющем этот атомный узел с центром сферы, возникает отраженный (дифракционный) луч.

Из рис. 22 $\vec{OB} = \vec{H} = \vec{OA} + \vec{AB} = -\frac{\vec{S}_0}{\lambda} + \frac{\vec{S}}{\lambda} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$, где \vec{S} – единичный вектор направления AB . Полученное уравнение $\vec{H} =$

$\frac{\vec{s}-\vec{s}_0}{\lambda}$, называется интерференционным уравнением, которое определяет условие интерференции отраженных трехмерной решеткой рентгеновских лучей. Таким образом, в направлении \vec{S} появится отраженный луч.

Рассмотрим теперь плоскость (hkl) , перпендикулярную вектору \vec{H} . Падающий и отраженный лучи образуют с плоскостью (hkl) равные углы θ . Таким образом, подтверждается позиция Брэгга, что любой дифракционный луч можно рассматривать как луч, отраженный по законам оптики от внутренних атомных плоскостей. Из рис. 22 получим

$$\vec{H} = 2AB\sin\theta = \frac{2\sin\theta}{\lambda}.$$

Если B является n -узлом на прямой OB , то $\vec{H} = \frac{n}{a}$, и тогда $\frac{n}{a} = 2\sin\theta/\lambda$ – уравнение Вульфа – Брэгга.

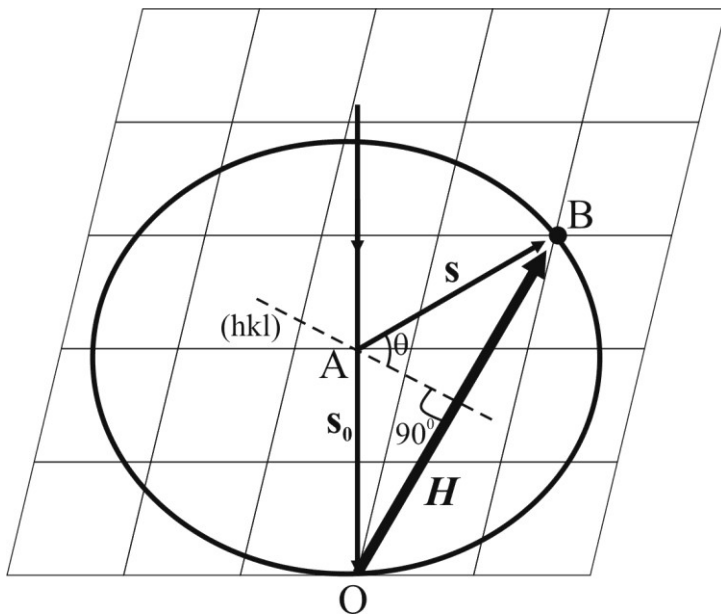


Рис. 22. Сфера Эвальда

2.2.5. Индицирование рентгенограмм вращения

Индицирование рентгенограмм вращения, т.е. определение индексов отражающих плоскостей, необходимо для определения атомной структуры вещества. Для этого должны быть известны периоды кристаллической решетки a , b , c и углы α , β , γ между кристаллографическими осями.

Существует взаимосвязь между индексами отражающих плоскостей и направлением оси вращения монокристалла. Если вращение монокристалла производится вокруг оси с индексами $[uvw]$, а период идентичности вдоль этой оси равен J , то справедливо уравнение Лауэ $\vec{H} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$. Тогда $\vec{J}\vec{H} = N$. Так как $\vec{J} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ и $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, то

$$\vec{J}\vec{H} = hu + kv + lw = N.$$

(31)

Таким образом, при вращении монокристалла вокруг одной из кристаллографических осей $[100]$, $[010]$ или $[001]$ $h = N$, $k = N$ или $l = N$ соответственно, т.е. *один из индексов интерференции равен номеру слоевой линии, на которой расположен соответствующий рефлекс.*

Индицирование рентгенограмм вращения обычно производят графическим методом с помощью обратной решетки. Для этого строится двумерная сетка обратной решетки на векторах \vec{b}^* и \vec{c}^* для оси вращения $[100]$ или на векторах \vec{b}^* и \vec{a}^* для оси вращения $[001]$. Векторы обратной решетки вычисляются по формуле (30). Для удобства масштаб построения обычно выбирают равным 100, т.е. значения длин векторов обратной решетки, умноженные на 100, откладывают на миллиметровой бумаге в миллиметрах (рис. 23).

Рассмотрим индицирование нулевой слоевой линии рентгенограммы. Один из атомных узлов обратной решетки выбира-

ется как начальный. Далее вдоль произвольной прямой H откладываются вычисленные длины векторов обратной решетки для всех рефлексов по формуле

$$H = \frac{2\sin\theta}{\lambda}. \quad (32)$$

Затем с помощью циркуля проводятся окружности по вычисленным векторам обратной решетки. Узел обратной решетки, который пересечется с этой окружностью, даст два индекса отражающей плоскости, равные координатам этого узла на атомной сетке обратной решетки. Третий индекс определяется номером слоевой линии. Иногда такая окружность может пересекать сразу несколько атомных узлов. В этом случае необходимо обратить внимание на тип решетки и законы погасания.

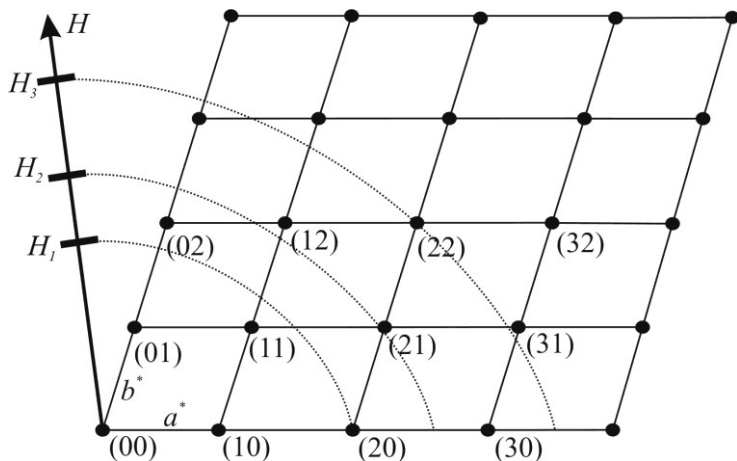


Рис. 23. Метод индцирования рентгенограмм вращения

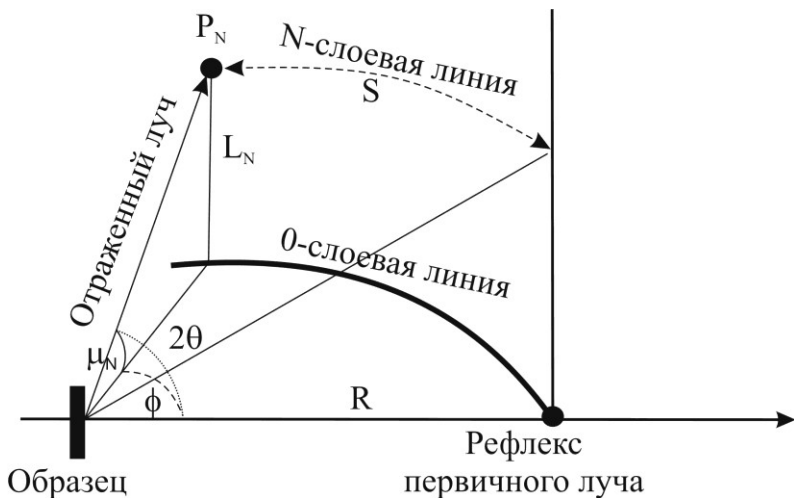


Рис. 24. К определению брэгговского угла θ

Положение рефлекса P_N определяется расстоянием L_N между нулевой и N -слоевой линиями, а также расстоянием S между рефлексом P_N и вертикалью, проведенной из следа первичного рентгеновского луча (рис. 24).

Положение рефлекса P_N можно определить через углы θ , μ_N и ϕ . Эти углы связаны следующим соотношением:

$$\cos 2\theta = \cos \phi \cdot \cos \mu_N, \quad (33)$$

где $\phi = 2S/D$, $2S$ – расстояние между симметричными рефлексами вдоль слоевой линии, D – диаметр фотопленки.

Рассмотрим индицирование N -слоевой линии рентгенограммы. Для N -слоевой линии векторы \mathbf{H} не лежат в плоскости обратной решетки, как для нулевой слоевой линии. Исходя из этого, для индицирования N -слоевой линии рентгенограммы необходимо найти проекцию \mathbf{H}_\perp вектора обратной решетки на N -плоскость. Такая проекция определяется из условия

$$H_{\perp} = \sqrt{H^2 - \left(\frac{N}{J}\right)^2}. \quad (34)$$

Далее используется ранее построенная атомная сетка обратной решетки, а индигирование осуществляется (для кубических кристаллов) аналогично вышеописанному методу для нулевой слоевой линии, только циркулем проводят окружности радиусом H_{\perp} .

2.2.6. Интерференционные кривые

Интерференционная кривая – это линия, которую можно провести через рефлексы с индексами, подчиняющимися определенной закономерности. Знание этих закономерностей облегчает индигирование рентгенограммы. Выделяют четыре типа интерференционных кривых:

1. Рассмотренные ранее слоевые линии (иногда их называют интерференционными кривыми первого рода) объединяют рефлексы, которым соответствуют атомные узлы обратной решетки, лежащие в одной плоскости, перпендикулярной оси вращения. Индексы рефлексов слоевой линии связаны с индексами оси вращения соотношением (31). Третий индекс у всех рефлексов на одной слоевой линии будет одинаковым.

2. На интерференционную кривую постоянного H_{\perp} ложатся рефлексы, лежащие на прямой, параллельной оси вращения кристалла. Проекция такой кривой на цилиндрической пленке будет иметь «гантелеобразный» вид [7]. Если ось вращения кристалла совпадает с осью C кубического ортогонального кристалла, то на интерференционной кривой будут лежать рефлексы с одними и теми же индексами h и k , а индекс l будет равен номеру слоевой линии.

3. Интерференционные кривые постоянного ρ проходят через рефлексы, для которых соответствующие узлы обратной решетки лежат на прямой, выходящей из начала координат и образующей некоторый постоянный угол ρ с осью вращения. При вращении обратной решетки эта узловая прямая описывает конус, при пересечении которого со сферой отражения образуется «восьмеркоподобная» кривая [7].

Индексы разных рефлексов на кривой постоянного ρ отличаются друг от друга лишь постоянным множителем, т.е. соответствуют различным порядкам отражения от одного и того же семейства плоскостей.

Важно отметить, что на кривые постоянного ρ ложатся рефлексы, созданные как α -, так и β -излучением, а также «хвосты» сплошного спектра, отраженные данной плоскостью. В результате такого участия сплошного спектра на рентгенограмме вращения виден «паукообразный» узор, особенно яркий вблизи первичного луча.

4. Кроме перечисленных выше интерференционных кривых на рентгенограмме можно увидеть кривые постоянного θ или постоянного $H = 2\sin\theta/\lambda$. В образовании этих интерференционных кривых участвуют узлы обратной решетки, равноудаленные от начала координат, т.е. располагающиеся при вращении на сфере радиусом H . Линией пересечения такой сферы со сферой Эвальда будет овал. На рентгенограмме вращения рефлексы, полученные от узлов с постоянным θ (или H), также будут располагаться по овалам. Вид таких кривых аналогичен виду интерференционных кривых на порошковых рентгенограммах. Таким образом, на интерференционных кривых постоянного θ располагаются рефлексы, индексы которых отличаются перестановкой, например отражения (220) и (202) лежат на одной кривой постоянного θ , но на разных слоевых линиях.

2.2.7. Практическая часть. Лабораторная работа № 3

Цель работы – знакомство с дифракционным структурным анализом и основными методами расчета различных параметров материалов.

Задачи:

- рассчитать период кристаллической решетки кубических монокристаллов;

- определить индексы отражающих плоскостей.

Ход выполнения лабораторной работы:

- Необходимо получить рентгенограмму вращения монокристалла. Подготовить миллиметровку и циркуль.

- По формулам (28), (29) рассчитать период кристаллической решетки исследуемого образца. Заполнить табл. 7.

- Определить индексы отражающих плоскостей для всех имеющихся слоевых линий на рентгенограмме по формулам (30), (34). Заполнить табл. 8 и 9.

- Написать отчет согласно ГОСТ 7.32–2017. В заключении обязательно должны быть отражены все полученные результаты в соответствии с целью и задачами лабораторной работы.

Исходные данные:

Образец (монокристалл): _____

Направление оси вращения монокристалла: _____

Диаметр цилиндрической пленки: _____

Излучение _____ анода

$\lambda_{\alpha_1} = \text{_____} \text{Å}, \lambda_{\alpha_2} = \text{_____} \text{Å}, \lambda_{\beta} = \text{_____} \text{Å}, \lambda_{\alpha_{cp}} = \text{_____} \text{Å}$

Таблица 7

Вычисление периода идентичности (параметра) решетки

п/п	α, β	$2L_n$, мм	$\operatorname{tg}\mu_n$	$\sin\mu_n$	J , Å	ΔJ , Å
	Расчеты проводить как для α -, так и для β -линий					
$J \pm \Delta J$, Å (погрешность считать как отклонение от среднего значения)						

Таблица 8

Индицирование рефлексов 0-й слоевой линии

п/п	$2S$, мм	θ , рад	$\sin\theta$	H , Å ⁻¹	$H \times 100$	(hkl)	$H_{\text{теор}}$

Таблица 9

Индицирование рефлексов N -й слоевой линии

п/п	$2S$, мм	φ , рад	$\cos 2\theta$	θ , рад	$\sin\theta$	H , Å ⁻¹	H_{\perp} , Å ⁻¹	$H_{\perp} \times 100$	(hkl)	$H_{\text{теор}}$

Чтобы проверить правильность определения индексов отражающих плоскостей, вычисляют $H_{\text{теор}}$ по следующей формуле (для монокристаллов, вращающихся вокруг направления $[100]$):

$$H_{\text{теор}} = \sqrt{k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos\alpha^*}.$$

Аналогичные формулы будут для кристаллов, вращающихся вокруг направлений $[010]$ и $[001]$ с соответствующими индексами и векторами обратной решетки

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Привести схему метода вращения?
2. Какой спектр создает пятна рентгенограммы?
3. Каково расположение пятен на рентгенограмме при прямой и косой съемках?
4. От чего зависит количество пятен на рентгенограмме?
5. Что изменится на рентгенограмме, если: а) изменить длину волны излучения; б) изменить диаметр цилиндрической камеры или ее высоту?
6. Сколько слоевых линий 1-го рода может возникнуть при съемке данного вещества на данном излучении? Все ли они фиксируются на полученной пленке?
7. От чего зависит расстояние между слоевыми линиями при постоянном диаметре пленки?
8. Как определить тип решетки Бравэ?
9. Чем обусловлено происхождение «паукообразных» кривых вблизи следа первичного пучка?
10. Что такое интерференционные кривые?
11. Как определить брэгговский угол плоскости, соответствующей заданному пятну рентгенограммы?
12. Вывести условие, связывающее индексы отражающей плоскости и индексы направления оси вращения.
13. Как определить рефлекс от β -излучения?
14. Как выглядит рентгенограмма, если вдоль оси вращения идет произвольное направление?
15. Показать расположение отражающих плоскостей, давших пятна нулевой слоевой линии.
16. Нужно ли знать сингонию кристалла при расчете рентгенограммы?

2.3. Метод Лауэ

Метод Лауэ – это один из трех основных методов дифракционного структурного анализа. В данном случае сплошным спектром длин волн облучается неподвижный монокристалл, а результат дифракции рентгеновских лучей регистрируется на неподвижный экран (фотопленку).

Рассмотрим применение метода Лауэ:

- Установить наличие или отсутствие деформаций.
- Установить симметрию кристалла.
- Определить ориентировку монокристалла.

2.3.1. Схема метода Лауэ

Съемка по методу Лауэ проводится в специальных камерах КРОН или РКСО [2]. Небольшие и прозрачные монокристаллы снимают на плоскую пленку при прямом расположении (лауэграмма), а крупные и непрозрачные образцы при обратном расположении пленки (эпиграмма). Схемы съемок лауэграммы и эпиграммы приведены на рис. 25.

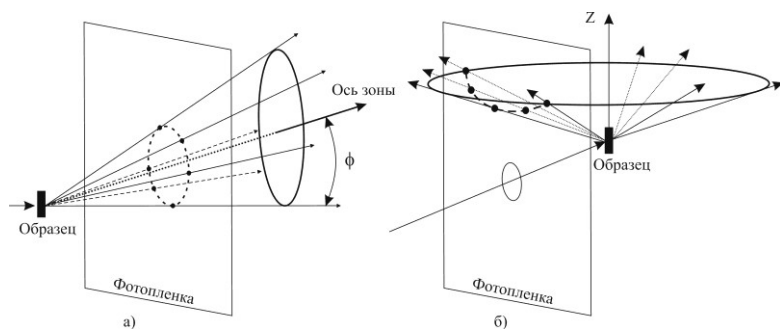


Рис. 25. Схемы съемок лауэграммы (а) и эпиграммы (б)

Как было сказано выше, в методе Лауэ образец облучается сплошным спектром. Этот спектр со стороны длинных длин

волн ограничивается той максимальной длиной волны λ_{\max} , которая еще не поглощается стенками рентгеновской трубки, а со стороны коротких длин волн обрывается на длине λ_{\min} , которая зависит от приложенного к рентгеновской трубке напряжения (чем выше напряжение, тем меньше λ_{\min} и больше набор длин волн, содержащихся в спектре). Кроме того, полная энергия сплошного спектра пропорциональна атомному номеру материала анода Z . Ввиду этого в методе Лауэ выгоднее использовать излучение от трубки с молибденовым или вольфрамовым анодами, работающими при более высоком напряжении и дающими более интенсивный и широкий сплошной спектр.

Из рис. 25 видно, что дифракционные рефлексы располагаются по так называемым зональным кривым (эллипсам, параболом, гиперболам, прямым). Эти зональные кривые, являющиеся сечениями дифракционных конусов плоскостью фотопленки, касаются первичного рефлекса. На эпиграммах дифракционные рефлексы располагаются по гиперболам, которые не проходят через первичный луч.

2.3.2. Описание метода Лауэ с помощью обратной решетки

Чтобы понять происхождение и характер лауэграммы, обратимся к методу трактовки дифракции рентгеновских лучей при помощи обратной решетки и сферы Эвальда (рис. 26).

Если бы на монокристалл падал монохроматический пучок рентгеновских лучей, то отраженные лучи при неподвижном образце возникли бы в очень малом числе, так как маловероятно, чтобы большое количество атомных узлов попало на поверхность сферы отражений. Если же на монокристалл падает сплошной спектр, содержащий длины волн от λ_{\min} до λ_{\max} , то это значит, что имеется непрерывный ряд сфер с радиусами от $1/\lambda_{\min}$ до $1/\lambda_{\max}$. Таким образом, все атомные узлы, попадающие в пространство между этими граничными сферами, создают интерференционные лучи.

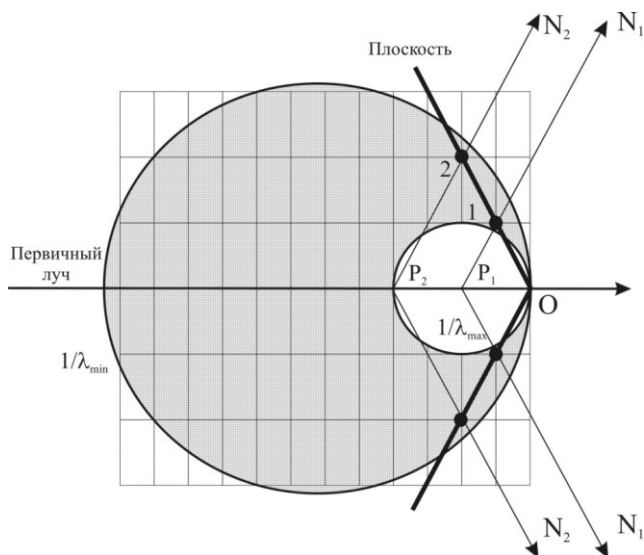


Рис. 26. Схема метода Лауэ в пространстве обратной решетки

Тогда число рефлексов будет весьма большое. Каждому из атомных узлов обратной решетки, попадающему в пространство между двумя граничными сферами (серая область на рис. 26), соответствует своя длина волны, для которой выполняется условие Вульфа – Брэгга. Атомные узлы, лежащие на одной узловой прямой, проходящей через начальный атомный узел O (на рис. 26 это атомные узлы 1 и 2), дают отражения в одном направлении (отраженные лучи P_1N_1 , P_2N_2). Таким образом, каждый дифракционный рефлекс образован совпадающими по направлению лучами, отраженными в разных порядках (λ , $\lambda/2$, $\lambda/3$ и т.д.) от одного и того же семейства узловых плоскостей.

Если первичный пучок совпадает, например, с осью симметрии порядка n , то одна и та же сфера пересечет n атомных узлов, т.е. несколько интерференционных лучей создаются одной длиной волны. Ввиду этого, если на лауэграмме имеются рефлексы, симметрично расположенные относительно первичного луча, они созданы одной и той же длиной волны. Так, например, на рис. 26 первичный луч направлен вдоль плоскости

симметрии, и картина дифракции также будет обладать плоскостью симметрии.

Поскольку коротковолновая граница сплошного спектра зависит от приложенного напряжения к трубке ($\lambda_{\min} = 12,34/V$), число дифракционных направлений и число гармоник в каждом луче определяется режимом работы рентгеновской трубки: чем выше напряжение на трубке, тем богаче дифракционная картина и тем больше набор отражений разных порядков в каждом рефлексе. Расположение рефлексов на лауэграмме зависит от того, как ориентированы соответствующие плоскости относительно первичного луча.

2.3.3. Зональные кривые

Рассмотрим некоторые закономерности в расположении рефлексов на лауэграмме. Как было сказано ранее, дифракционные рефлексы располагаются по зональным кривым. Установим причину такого закономерного расположения рефлексов. *Кристаллографической зоной называется совокупность плоскостей, параллельных одному направлению – оси зоны с индексами $[uvw]$.*

Если ось зоны совпадает с направлением первичного луча, то плоскости, принадлежащие этой зоне, будут параллельны лучу и не будут давать отражения. Если же ось зоны наклонена к первичному лучу и составляет с ним некоторый угол ϕ , то различные плоскости такой зоны дадут отражения в различные точки пленки.

Рассмотрим некоторую отражающую плоскость (рис. 27) принадлежащую зоне плоскостей с осью OO_1 , составляющей с направлением первичного луча угол ϕ . Будем мысленно вращать плоскость вокруг оси зоны так, чтобы она последовательно занимала положение отдельных плоскостей этой зоны. При этом угол ϕ остается неизменным. Следовательно, отраженный луч,

описывает конус, осью которого является ось зоны, а одной из образующих – первичный луч. Пересечение этого конуса с фотопленкой приводит к появлению зональной кривой, которая представляет собой эллипс.

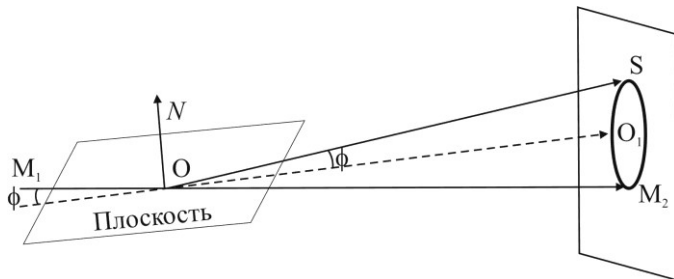


Рис. 27. К объяснению зональных кривых на лауэграммах

В действительности число плоскостей зоны, имеющих возможность отражать лучи (удовлетворяющих условию $2d\sin\theta > \lambda_{\min}$), ограничено, так как они повернуты на конечные углы относительно друг друга. Исходя из этого, вместо сплошного эллипса, наблюдаются отдельные рефлексy, мысленно соединив которые можно получить эллипс.

Чем больше угол между осью зоны и первичным лучом, тем больше размер эллипса. Когда ось зоны образует угол 45° с первичным лучом, угол раствора конуса составляет 90° и пленка режет его параллельно одной из его образующих. Линия пересечения в этом случае является параболой. При углах наклона более 45° конус пересекается с пленкой по гиперболе. Когда ось зоны перпендикулярна лучу, гипербола вырождается в прямую, проходящую через центральный рефлекс.

Плоскости, принадлежащие зонам, оси которых расположены в одной плоскости, параллельной лучу, дадут на лауэграмме ряд вложенных друг в друга эллипсов, переходящих затем по мере увеличения угла наклона в гиперболы.

Зоны плоскостей, оси которых лежат в одной плоскости, но не параллельных первичному лучу, дадут на лауэграмме пересекающиеся зональные кривые. Одна из точек пересечения

есть центральный рефлекс, а вторая соответствует отражению от плоскости, в которой лежат оси зон. В принципе, любой рефлекс является местом пересечения каких-то зональных кривых, так как всякая отражающая плоскость принадлежит одновременно многим зонам. Практически на лауэграмме наблюдаются только те зональные кривые, на которых лежит много рефлексов. Как правило, такие зональные кривые отвечают зонам со сравнительно простыми индексами. Понятно, что плоскости, равнонаклонные к первичному лучу, дадут на лауэграмме пятна, одинаково удаленные от центрального рефлекса.

Таким образом, лауэграмма будет передавать симметрию монокристалла относительно направления, совпадающего с первичным лучом (рис. 28).

Если, например, вдоль этого направления проходит ось симметрии второго порядка и две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии, то кроме некоторой плоскости, наклоненной под углом ϕ к первичному лучу, тем же наклоном будут обладать еще три плоскости, связанные с ней операцией симметрии кристалла.

Эти четыре плоскости дадут четыре симметрично расположенных пятна одинаковой яркости. Длины волн лучей, отраженных этими плоскостями, будут одинаковы. Необходимо иметь в виду, что симметрия рентгеновских лучей всегда выше симметрии кристалла на центр инверсии.

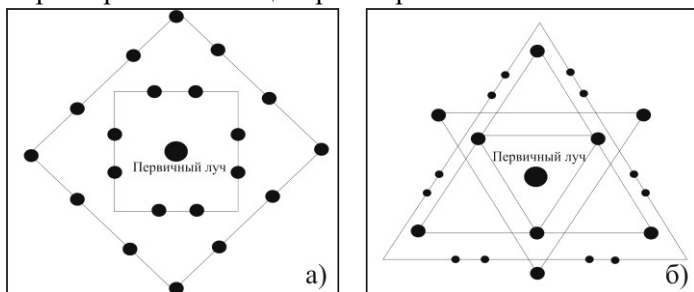


Рис. 28. Схематичный вид симметричных лауэграмм: для LiF – ось четвертого порядка (а) и для Si – ось третьего порядка (б)

2.3.4. Построение гномостереографической проекции монокристалла

Для определения ориентации кубических кристаллов необходимо построить гномостереографическую проекцию [3]. При построении гномостереографической проекции пользуются схемой (рис. 29), показывающей связь между дифракционным пятном S на лауэграмме и гномостереографической проекцией P плоскости (hkl) , от которой получилось данное отражение.

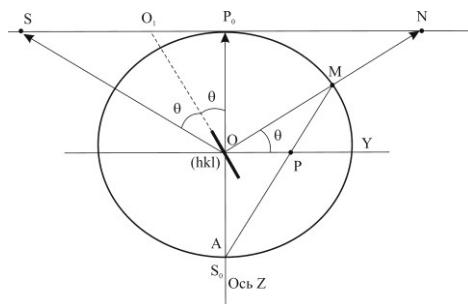


Рис. 29. Построение гномостереографической проекции

Пусть на кристалл O по направлению S_0 падает пучок рентгеновских лучей, который дает на фотоплёнке пятно S . Вокруг кристалла опишем сферу проекций. Нормаль N к плоскости (hkl) пересечет сферу проекций в точке M , которая является сферической проекцией плоскости. Если теперь спроектировать точку M на плоскость большого круга Y (мысленно соединяя точку M с полюсом сферы в точке A), то получим точку P , которая и будет являться гномостереографической проекцией отражающей плоскости.

Построение гномостереографической проекции облегчается применением сетки Вульфа. Зная лишь угловую высоту точки P над плоскостью большого круга, можно по сетке Вульфа определить положение этой точки на плоскости без каких-либо дополнительных вычислений. Из треугольника P_0OS

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{SP_0}{P_0O} = \frac{l}{D}, \quad (35)$$

где l – расстояние между первичным и отраженным рефлексам, D – расстояние «образец – пленка».

Для определения ориентации между внутренними и внешними осями кристалла необходимо построить гномостереографическую проекцию, используя кальку и сетку Вульфа. Сначала на кальке чертят круг диаметром, равным диаметру сетки Вульфа (основной круг), и два взаимно перпендикулярных диаметра. Отмечают центр сетки Вульфа на кальке. Затем лауэграмму накладывают на кальку, совмещая центр первичного луча с центром сетки Вульфа на кальке, а тень проволоочки на лауэграмме направляют параллельно горизонтальному диаметру сетки. Важно помнить, что при наложении лауэграммы на кальку правый верхний срезанный угол пленки должен находиться в этом же положении. В этом положении копируют рефлекс одного наиболее яркого эллипса на кальку. Затем кальку кладут на сетку Вульфа таким образом, чтобы центры кальки и сетки Вульфа совпадали.

Поскольку падающий и отраженный лучи, а также нормаль к отражающей плоскости лежат в одной плоскости, на стереографической проекции выходы указанных направлений должны лежать на одной прямой, причем если первичный луч перпендикулярен плоскости проекции (плоскости фотопленки), то проекция направления первичного луча совпадает с центром проекции, а выходы отраженного луча и нормали будут располагаться по разные стороны от центра проекции (см. рис. 29).

Зная это, помещаем один из дифракционных рефлексов выбранного эллипса, для которого находится гномостереографическая проекция, на экватор сетки Вульфа (центры сетки Вульфа и первичного луча совпадают). От края круга, противоположного дифракционному рефлексу, отсчитывается по экватору вычисленный для этого рефлекса угол θ по формуле (35) и

наносится точка, которая и будет отвечать гномостереографической проекции плоскости, от которой произошло это отражение. Затем кальку поворачивают вокруг центра проекции до совпадения с экватором следующего рефлекса и для него таким же образом находят соответствующую точку гномостереографической проекции соответствующей плоскости и т.д. Правильность построения проекции проверяется следующим образом. Когда все точки проекции определены, то поворачивают кальку относительно центра сетки Вульфа так, чтобы все они легли на один меридиан сетки Вульфа. Если какие-либо точки отстоят от меридиана более чем на 2° , то соответствующие точки проекции определены неверно. Необходимо проверить их построение (рис. 30). На рис. 30 также показаны направления внешних координатных осей.

Для нахождения проекции оси зоны следует совместить меридиан зоны на кальке с меридианом сетки Вульфа и отметить точку, отстоящую от него на 90° по горизонтальному диаметру.

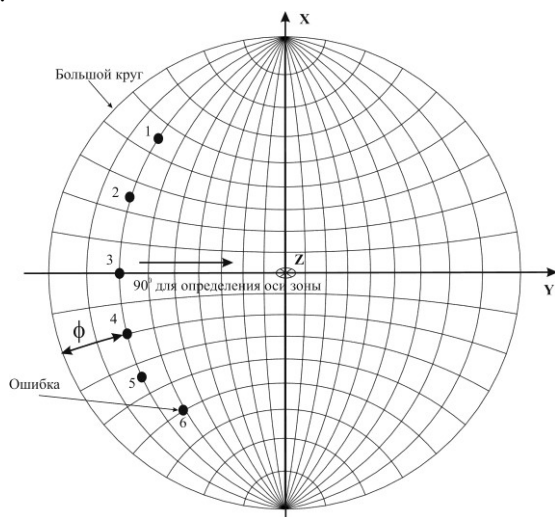


Рис. 30. К построению гномостереографической проекции

Следующим важным этапом является индигирование рефлексов и определение ориентировки монокристалла, т.е. нахождение углов между кристаллографическими и внешними осями X , Y , Z . Для этого используются стандартные полюсные фигуры (шаблоны), заранее построенные для различных ориентировок кристалла (с центром сетки Вульфа совмещена проекция определенной оси зоны). Чтобы воспользоваться этими «шаблонами», необходимо вновь совместить меридиан зоны на кальке с меридианом сетки Вульфа. Затем необходимо переместить выход оси зоны в центр сетки Вульфа, т.е. совершить графический поворот на угол ϕ . При этом все точки проекции переместятся по параллелям на этот же угол в том же направлении. При правильном определении угла ϕ точки проекции, отвечающие рассматриваемому эллипсу, переместятся на большой круг. Остальные точки, не лежащие на рассматриваемом меридиане, также перемещаются по параллелям в ту же сторону и на то же самое число градусов.

Полученную повернутую проекцию необходимо совместить с одной из стандартных полюсных фигур. Центр проекции совмещают с центром полюсной фигуры, после этого кальку с проекцией вращают, пытаясь найти совпадение точек, лежащих на основном круге, с точками стандартной полюсной фигуры. Если такое совпадение не удастся найти на одной из полюсных фигур, то пытаются сделать это на другой. Может случиться так, что ни одна из полюсных фигур не даст удовлетворительного совпадения. Это означает, что для рассматриваемой кристаллографической зоны нет заранее построенной полюсной фигуры и всю операцию нужно проводить с другим эллипсом.

Следует заметить, что на стандартных полюсных фигурах точки, отвечающие различным кристаллографическим плоскостям, отмечаются кружками различных диаметров, причем наибольший диаметр кружков отвечает наиболее интенсивным отражениям от соответствующих плоскостей. Таким образом,

при поиске совпадений следует учитывать также интенсивность рефлексов лауэграммы.

Если совпадение проекций с полюсной фигурой удовлетворительное, но для некоторых точек проекции, отвечающих слабым дифракционным рефлексам, нет совпадающих с ними точек полюсной фигуры, то это означает, что соответствующие кристаллографические направления на проекцию не нанесены.

После того как найдено совпадение проекции с полюсной фигурой, каждой точке проекции приписывают индексы соответствующей кристаллографической плоскости и определяют индексы оси зоны. На той же полюсной фигуре необходимо найти и отметить на кальке выходы основных кристаллографических направлений $[100]$, $[010]$ и $[001]$.

Для определения углов между внешними осями X , Y , Z и внутренними кристаллографическими $[100]$, $[010]$ и $[001]$ необходимо произвести с помощью сетки Вульфа обратный графический поворот на угол ϕ , при котором все точки проекции зоны плоскостей переносятся по параллелям в исходное положение. При этом проекции оси зоны и выходов кристаллографических осей также смещаются по параллелям на тот же угол и в том же направлении. Теперь гномостереографическая проекция отражает реальное положение кристалла в камере. Далее уже определяют углы между внутренними и внешними осями. Измерение углов производят между двумя точками (выходами соответствующих осей), расположив их на одном меридиане. В результате мы определили ориентировку кристалла относительно внешних направлений X , Y , Z .

Правильность определения ориентировки монокристалла можно проверить экспериментально. Для этого одно из главных кристаллографических направлений кристалла надо сориентировать вдоль первичного луча и снять лауэграмму. Углы поворота определяются с помощью сетки Вульфа. При этом нужно учитывать направление поворота, которое определяется от

наблюдателя, смотрящего вдоль оси со стороны ее конца. Если рассматриваемое главное направление перемещается по параллели сетки Вульфа слева направо, то это означает, что поворот монокристалла производится по часовой стрелке, а если перемещение происходит справа налево, то монокристалл поворачивается против часовой стрелки.

2.3.5. Практическая часть. Лабораторная работа № 4

Цель работы – знакомство с дифракционным структурным анализом и основными методами расчета различных параметров материалов.

Задачи:

- Определить ориентировку внутренних кристаллографических осей по отношению к внешним.
- Определить угол поворота монокристалла, при котором кристаллографические оси совпадут с внешними осями. Полученный результат подтвердить с помощью лауэграммы.

Ход выполнения лабораторной работы:

- Необходимо получить лауэграмму монокристалла. Подготовить сетку Вульфа и кальку.
- На лауэграмме выбрать один наиболее яркий эллипс. Пронумеровать все рефлексы выбранного эллипса и измерить их расстояния l до следа первичного луча. По формуле (35) определить углы θ и занести данные в табл. 10.
- На кальке с помощью сетки Вульфа нарисовать основной круг проекций, отметить центр круга проекций, основные диаметры и проекции внешних осей X , Y , Z (см. рис. 30). Затем расположить лауэграмму так, чтобы срезанный верхний уголок находился справа, при этом совместив след первичного луча лауэграммы с центром круга проекций, а след проволоочки направив параллельно горизонтальному диаметру. Скопировать выбранный эллипс на кальку.

- С помощью сетки Вульфа построить гномостереографическую проекцию плоскостей данной зоны (см. подраздел 2.3.4).

- Воспользовавшись стандартными полюсными фигурами, проиндцировать рефлексы лауэграммы (см. табл. 10) и найти индексы оси зоны. Отметить на кальке проекции основных кристаллографических направлений ($[100]$, $[010]$ и $[001]$).

- Провести обратный поворот (возврат) всех проекций в исходное состояние, включая основные кристаллографические направления. Это делается с той целью, что внешние оси строго зафиксированы, а внутренние были смещены на большой круг проекций, поэтому необходимо основные кристаллографические направления вернуть в одну плоскость проекций с внешними осями. Затем измерить углы между внутренними и внешними осями. Заполнить табл. 11.

- Зная индексы направления оси зоны, определить угол поворота исследуемого монокристалла относительно внешних осей, т.е. выяснить, на какие углы необходимо повернуть монокристалл вокруг осей X и Y и в каком направлении, чтобы первичный рентгеновский луч совпадал с одним из главных кристаллографических направлений. Заполнить табл. 12.

- Написать отчет согласно ГОСТ 7.32–2017. В заключении обязательно должны быть отражены все полученные результаты в соответствии с целью и задачами лабораторной работы, приложены фотографии двух лауэграмм и гномостереографической проекции.

Исходные данные:

Образец	LiF, Si, CaF ₂ , NH ₄ Cl и др.
Расстояние «образец – пленка» D , мм	
Излучение λ	Mo (молибден)

Таблица 10

Определение индексов отражающих плоскостей

Номер рефлекса	l , мм	$\text{tg}2\theta$	θ	(hkl)

Таблица 11

Определение углов между основными кристаллографическими направлениями и внешними координатными осями

Оси	$[100]$	$[010]$	$[001]$
X			
Y			
Z			

Таблица 12

Определение углов поворота монокристалла

Направление оси зоны $[uvw]$	Ось X	Ось Y	Ось Z	Направление поворота монокристалла
				а) по часовой стрелке б) против часовой стрелки

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какой спектр создает рефлексы лауэграммы? С какими анодами выгоднее работать?
2. Лучами какой длины волны образовано каждое пятно лауэграммы?
3. Как изменится вид лауэграммы, если изменить: а) напряжение на рентгеновской трубке; б) длину волны излучения; в) расстояние «образец – пленка»?
4. Что такое зональные кривые?
5. Может ли одно и то же пятно принадлежать одновременно нескольким зональным кривым?
6. Как найти выход оси зоны, соответствующий данному эллипсу?
7. Показать рефлексы от плоскостей зоны, ось которой перпендикулярна первичному лучу?
8. Как определить индексы оси зоны для любой зональной кривой?
9. Как скажется на лауэграмме поворот кристалла?
10. В чем отличие и сходство лауэграмм кристаллов разных веществ?
11. Как определить сингонию кристалла?
12. Нужно ли знать сингонию кристалла при определении ориентировки кристалла?
13. Что изменится в ходе решения задачи по определению ориентировки монокристалла, если в качестве рабочего эллипса взять не данный, а другой эллипс лауэграммы?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малинина Л.Н. Дифракционный структурный анализ: учеб. пособие / Перм. гос. ун-т.-Пермь. – Пермь, 2011. – 247 с.
2. Рушаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 468 с.
3. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. – М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1950. – 650 с.
4. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. – 864 с.
5. Михеев В.И. Рентгенографический определитель минералов. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во. лит. по геол. и охране недр, 1957. – 868 с.
6. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ (приложения). – М.: Металлургия, 1970. – 87 с.
7. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 430 с.