



До 70-річчя СумДУ

С. М. Данильченко, В. М. Кузнецов, І. Ю. Проценко

**РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНІ МЕТОДИ
ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНИХ
МАТЕРІАЛІВ**

Навчальний посібник

Міністерство освіти і науки України
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**С. М. Данильченко, В. М. Кузнецов,
І. Ю. Проценко**

**РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНІ МЕТОДИ
ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНИХ
МАТЕРІАЛІВ**

Навчальний посібник

Суми
Сумський державний університет
2019

УДК 548.7(075)

Рецензенти:

В. М. Береснев – доктор технічних наук, професор кафедри матеріалів реакторобудування Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна;

А. І. Салтикова – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики та методики навчання фізики Сумського державного педагогічного університету імені А. С. Макаренка

Данильченко С. М.

Д Рентгенодифракційні методи дослідження кристалічних матеріалів: навчальний посібник / С.М. Данильченко, В. М. Кузнецов, І. Ю. Проценко.- Суми: Сумський державний університет, 2019.-135 с.

ISBN

У навчальному посібнику розглянуті основи геометричної кристалографії та питання пов'язані із фізикою рентгенівського випромінювання та практичними методами дослідження структури матеріалів за допомогою рентгенівської дифракції.

Навчальний посібник рекомендується студентам і аспірантам електронних спеціальностей університетів, освітні програми яких пов'язані з вивченням властивостей матеріалів мікроелектроніки.

УДК 548.7(075)

© Данильченко С. М., Кузнецов В. М.,
Проценко І. Ю., 2019

© Сумський державний університет, 2019

ЗМІСТ	С.
Вступ	7
РОЗДІЛ 1 ФІЗИКА РЕНТГЕНІВСЬКОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ	9
1.1 Загальна інформація про рентгенівське випромінювання	9
1.2 Закономірності гальмівного («білого») випромінювання	12
1.3 Закономірності характеристичного випромінювання: збудження, відносні інтенсивності спектральних ліній, закон Мозлі	14
1.4 Поглинання рентгенівського випромінювання, селективні фільтри	20
1.5 Біологічний вплив рентгенівського випромінювання; елементи радіологічної біофізики	25
РОЗДІЛ 2 ОСНОВИ ГЕОМЕТРИЧНОЇ КРИСТАЛОГРАФІЇ	30
2.1 Основні поняття геометричної кристалографії	30
2.1.1 Просторова ґратка	30
2.1.2 Кристалографічні системи (сингонії).....	32
2.1.3 Основні елементи симетрії у наближенні континуума	33
2.1.4 Елементи симетрії у наближенні дисконтинуума..	36
2.1.5 Класи (точкові групи) елементів симетрії у наближенні континуума	37
2.1.6 Елементи симетрії у наближенні дисконтинуума (просторові групи).....	38
2.2 Класифікація трансляційних ґраток Браве	39
2.3 Координатійні числа, поверхнева (ретикулярна) і об'ємна густина вузлів (атомів)	42
2.4 Кристалографічні площини, індекси Міллера.....	45
2.5 Обернена ґратка та її фізичний зміст	49
РОЗДІЛ 3 ВЗАЄМОДІЯ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З ТВЕРДИМ ТІЛОМ	52

3.1 Когерентне та некогерентне розсіювання. Розсіювання рентгенівських променів вільним електроном (формула Томсона).....	52
3.2 Розсіювання рентгенівських променів одним атомом. Функція атомного розсіювання.....	56
3.3 Основні положення кінематичної теорії розсіювання рентгенівських променів	59
3.4 Розсіювання рентгенівських променів площинами та вузловим рядом. Формула Брегів. Умови Лауе. Сфера Евальда	61
3.5 Розсіювання рентгенівських променів елементарною коміркою	68
3.6 Інтерференційна функція Лауе	73
РОЗДІЛ 4 ПРАКТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ДИФРАКЦІЇ.....	79
4.1 Техніка рентгендифракційного експерименту	79
4.2 Фазовий аналіз (якісний і кількісний)	83
4.3 Методи уточненого визначення параметрів кристалічної ґратки решітки	90
4.4 Вплив малого розміру кристалів (областей когерентного розсіювання) та мікрODEФОРМАЦІЙ ґратки на ширину дифракційних максимумів (субструктурний аналіз)	93
4.5 Текстурний аналіз, кількісні оцінювання переважної орієнтації кристалів, полюсні фігури	108
4.6 Аналіз поверхневих шарів	117
4.7 Програмне забезпечення для рентгенодифракційного аналізу.....	120
4.7.1 Основні програмні пакети	120
4.7.2 Бази даних порошкових еталонів	123
4.7.3 Огляд Crystallographica Search-Match.....	123
4.7.4 Практичні аспекти роботи у CSM	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	129

Вступ

Для вивчення атомної та кристалічної структури моно- і полікристалів упродовж останніх сто років успішно застосовуються методи рентгенографії. Особливістю рентгенографії є те, що вона має свої обмеження відносно лінійних розмірів зерен (кристалітів) полікристалічних матеріалів і товщини зразків:

$$a \ll L \ll l, d > 10^3 \text{ нм},$$

де a – параметр кристалічної ґратки; L – середній розмір зерен (*ОКР*); l і d – довжина і товщина зразка.

У стандартних умовах рентгенографії величина L повинна бути порядку 1 мкм (10^3 нм), що є істотним недоліком рентгенодифракційних методів. Це послужило стимулом для розвитку іншого дифракційного методу – електроннографії, який перекриває діапазон L від 10 до 10^2 нм. Хоча розрізнявальна здатність електроннографії значно гірша порівняно з рентгенографією, її перевага полягає в можливості досліджувати як ультрадисперсні, так і дуже тонкі зразки, товщина яких може бути порядка параметра ґратки. В зв'язку з відносно низькою розрізнявальною здатністю електроннографії ($\sim 10^{-3}$ нм), ряд задач фазового аналізу неможливо розв'язати цим методом. Зокрема, мова йде про випадок, коли зразок складається із декількох фаз із однаковим структурним типом і близькими параметрами кристалічної ґратки. Такі випадки спонукали користуватися порошковою рентгенографією, яка також залишалася неефективною у випадку ультрадисперсних матеріалів. Подібного роду ускладнення і проблеми обумовили появу геометрії скочного пучка, яка практично не обмежена ні товщиною зразка, ні розміром зерен. Ефективність малокутової рентгенографії до деякої міри

применшує роль електроннографії, хоча цей метод використовується і розвивається далі, оскільки дозволяє вирішувати специфічні задачі структурного й фазового аналізу фізики твердого тіла, металофізики та кристалографії.

Навчальний посібник адресується студентам і фахівцям у галузі електроніки, які мають відношення до розроблення приладів і методів аналізу кристалічної структури, фазового і елементного складу плівкових матеріалів. У навчальному посібнику І.Ю. Проценка, А.М. Черноуса, С.І. Проценка «Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів» – Суми: Вид-во СумДУ, 2007.– 263 с. частково висвітлені питання, про які йде мова у вступі, але досвід викладання дисципліни переконує у необхідності підготовки більш детального посібника, присвяченого методам рентгенографії. Наскільки це завдання вирішене авторами цього посібника покаже час, зауваження й відгуки читачів.

Автори виражають щиру подяку рецензентам посібника проф. В. М. Бересневу та доц. А. І. Салтиковій, зауваження яких сприяли покращанню змісту та стилю викладеного матеріалу.

РОЗДІЛ 1 ФІЗИКА РЕНТГЕНІВСЬКОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

1.1 Загальна інформація про рентгенівське випромінювання

Рентгенівські промені за своєю природою належать до електромагнітного випромінювання, що займає спектральну область між гамма-випромінюванням та ультрафіолетом. Межі рентгенівського діапазону не мають чіткого визначення. В літературних джерелах найчастіше наводять значення довжин хвиль рентгенівського випромінювання від 10^{-2} нм до 10 нм, але деякі автори зазначають більш широкий діапазон, наприклад, $10^{-3} - 10^2$ нм. Невизначеність межі поділу рентгенівського та гамма-випромінювання зумовлена їх однаковою природою, тоді як їх відмінності полягають лише у походженні чи способах одержання. Характеристики «жорсткого» ультрафіолету також досить подібні до характеристик «м'якого» рентгенівського випромінювання. Умовною межею поділу м'якого та жорсткого рентгенівського випромінювання вважається довжина хвилі 0,2 нм.

Основними властивостями рентгенівських променів є те, що вони невидимі; викликають свічення деяких напівпровідникових матеріалів (CdS , ZnS , Ca_2WO_4); спричиняють ефекти фотодії (як і видиме світло); викликають іонізацію різних речовин, зокрема і газів; у вакуумі поширюються прямолінійно, але дифрагують на вузьких щілинах і кристалічних ґратках; не відхиляються у електромагнітних полях; спричиняють біологічну дію.

Досить часто, маючи на увазі рентгенівські промені, використовують термін γ -квант. Це підкреслює однакову фізичну сутність рентгенівського та гамма-випромінювання і перекриття їх спектральних діапазонів. Проте, гамма-випромінювання має ядерне походження, тобто

утворюється при ядерних перетворюваннях та як наслідок розпаду радіоактивних елементів, а рентгенівські промені виникають при переходах електронів із зовнішніх (віддалених від ядра) рівнів на внутрішні або ж при втраті енергії прискорених заряджених частинок. Виходячи з цього, можна зазначити основні причини виникнення рентгенівського випромінювання:

- гальмування швидких заряджених частинок (електронів) у речовині;
- збудження внутрішніх електронних рівнів (з утворенням вакансій електронів на цих рівнях);
- синхротронний ефект (прискорення заряджених частинок у напрямку перпендикулярно до їх траєкторії);
- випромінювання радіоактивних ізотопів.

Енергія рентгенівських променів, як і всякого електромагнітного випромінювання, обернено пропорційна довжині хвилі. Рівняння Ейнштейна зв'язує енергію рентгенівського кванта з його довжиною хвилі та частотою:

$$E = h\nu = hc/\lambda, \quad (1.1)$$

де E – енергія; h – стала Планка; ν – частота; c – швидкість світла; λ – довжина хвилі.

Оскільки довжина хвилі рентгенівського випромінювання коротша, ніж у видимого світла, воно має більшу енергію та більшу здатність до проникнення через речовини, що широко використовується у медичній діагностиці, технічній дефектоскопії та матеріалознавстві.

Найбільш поширеним засобом одержання рентгенівського випромінювання є рентгенівські трубки (рис. 1.1). Вони складаються з вакуумованої циліндричної камери (вакуум 10^{-4} - 10^{-5} Па) з вольфрамовою ниткою розжарювання на одному кінці (катод) і металічної мішені на другому кінці (антикатод). Електричний струм, що проходить через катод, розжарює його та спричиняє емісію

електронів. Висока напруга (декілька десятків кіловольт), прикладена між катодом і анодом (U), прискорює електрони до швидкості V , що спричиняє їх бомбардування поверхні мішені (антикатода). Втрата енергії прискорених електронів у матеріалі антикатода і призводить до утворення рентгенівських квантів відповідно до закону збереження енергії:

$$eU = \frac{mV^2}{2} = hv + E_n, \quad (1.2)$$

E_n – надлишкова енергія або різниця між енергією прискореного електрона та енергією утвореного рентгенівського кванта.

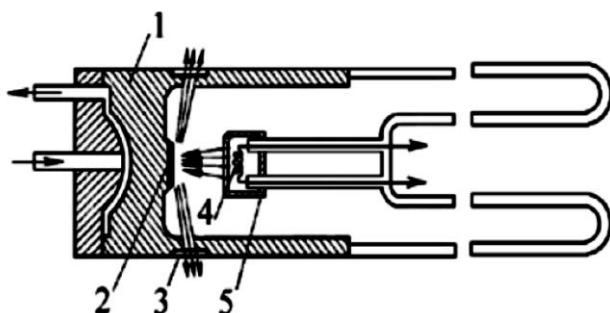


Рисунок 1.1 – Конструкція та принцип роботи рентгенівської трубки: 4 – катод, спіраль розжарювання (до 2 800 К), з'єднана з катодним фокусуючим електродом 5; 2 – анод, заземлена металева пластинка, напаяна на масивну мідну основу 1; у корпусі трубки навпроти анода розміщені вікна 3 для пропускання рентгенівських променів (спеціальне скло С47-1 або фольга Ве)

Зазвичай струм електронної емісії трубки може бути від одиниць до кількох десятків міліампер. Віддача (ККД)

сучасних рентгенівських трубок не перевищує 0,8–0,9 %; відведення «паразитного» тепла забезпечується водяним або мастильним охолодженням.

1.2 Закономірності гальмівного («білого») випромінювання

При бомбардуванні металевої мішені прискореними електронами у рентгенівській трубці виникає два типи випромінювання, утворення яких відбувається за різними фізичними механізмами: це гальмівне («біле» або неперервне) та характеристичне (лінійчасте, дискретне). Суцільний спектр (рис. 1.2) виникає через гальмування прискорених електронів на матеріалі антикатада без утворення вакансій електронів на внутрішніх рівнях атомів.

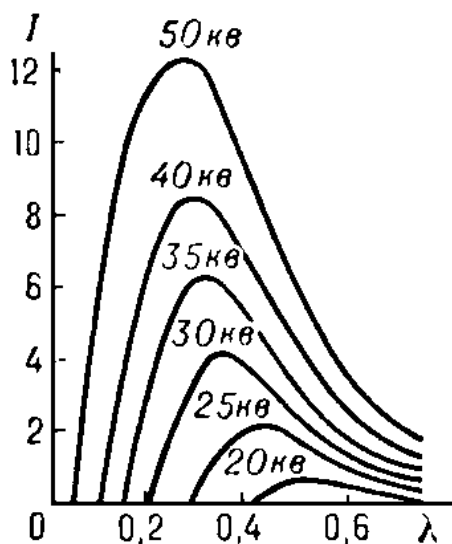


Рисунок 1.2 – Спектр гальмівного рентгенівського випромінювання залежно від напруги між катодом і анодом трубки (U зазначене біля кожної кривої)

Такий спектр має повний набір довжин хвиль або енергій рентгенівських квантів. Мінімальна або гранична довжина хвилі (за максимальної частоти та енергії квантів) відповідає повному переходу енергії прискореного електрона в енергію кванта: $\lambda_{min} = hc/eU$. Беручи до уваги значення сталих h , c та e : $\lambda_{min} = 12,4/U$, якщо λ подано в \AA , а U у кВ.

Характерною ознакою гальмівного рентгенівського спектра є те, що зі збільшенням прискорюючої напруги U відбувається зменшення λ_{min} , зростання загальної інтенсивності спектру та зміщення максимуму інтенсивності λ_{max} у короткохвильову (більш «жорстку») область (рис. 1.2).

Експериментально і теоретично встановлено, що $\lambda_{max} = 1,5 \lambda_{min}$, а інтенсивність гальмівного рентгенівського випромінювання (I , вимірюється у відліках за 1 секунду) залежить від прискорюючої напруги, сили анодного струму (i) та матеріалу антикатада таким чином:

$$I = A \cdot i \cdot U^2 \cdot Z, \quad (1.3)$$

де Z – атомний номер матеріалу анода; A – коефіцієнт пропорційності.

Зі збільшенням i (Z і U – const), або Z (I і U – const), інтенсивність суцільного спектра зростає, а значення λ_{min} та λ_{max} залишаються незмінними.

Необхідно відмітити, що гальмівний спектр має значну інтенсивність лише у випадку бомбардування мішені електронами, а в разі бомбардування прискореними протонами він майже відсутній.

1.3 Закономірності характеристичного випромінювання: збудження, відносні інтенсивності спектральних ліній, закон Мозлі

Другий тип рентгенівського випромінювання, що утворюється внаслідок специфічної взаємодії прискорених частинок (електрони, протони та ін.) з атомами твердотільної мішені, носить назву «характеристичне». Боровська квантово-механічна модель атома (рис. 1.3) дозволяє досить легко пояснити фізику утворення характеристичного рентгенівського спектра (рис. 1.4). Відповідність позначень електронних оболонок, які використовуються у фізиці рентгенівського випромінювання (K, L, M), та найменувань, що загальноприйняті у хімії, детально описана у багатьох підручниках. Зазначимо лише, що 1s- електрони локалізуються на K-оболонці, 2s- і 2p- електрони – на L-оболонці, 3s-, 3p- і 3d- електрони – на M-оболонці.

Прискорені електрони (протони) вибивають електрони атомів мішені з K-, L- та M-оболонки, переводячи таким чином атом у збуджений стан. Повернення атома зі збудженого в основний стан шляхом переходів електронів на близькі до ядра оболонки з більш віддалених спричиняє випромінювання рентгенівських квантів із фіксованими довжинами хвиль.

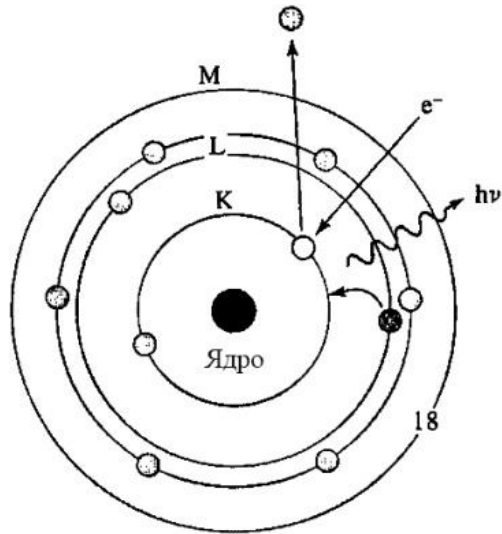


Рисунок 1.3 – Схема утворення характеристичного рентгенівського випромінювання

Структура електронних оболонок атома мішені визначає характеристичний рентгенівський спектр, притаманний лише даному елементу періодичної системи. Переходи електронів з L-оболонки на K-оболонку викликають утворення рентгенівського випромінювання K_{α} -серії, а переходи з M-оболонки на K-оболонку – випромінювання K_{β} -серії. Зі збільшенням порядкового номера елемента мішені стає можливим утворення L- та M-серій характеристичного рентгенівського випромінювання (рис. 1.5), хоча інтенсивність цих ліній значно поступається інтенсивності ліній K_{α} -серії і для дифракційного аналізу вони не застосовуються.

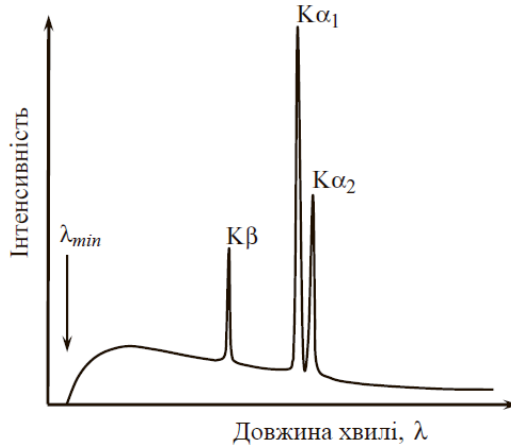


Рисунок 1.4 – Характеристичний спектр Мо (показані лише лінії К-серії) на фоні гальмівного спектра при прискорюючій напрузі 35 кВ

Необхідною умовою виникнення характеристичного спектра є достатність енергії первинного випромінювання для вибивання електронів із внутрішніх оболонок. Збудником характеристичного рентгену можуть бути не лише електрони чи протони, а і первинні рентгенівські або γ -кванти достатньої енергії (за механізмом флуоресценції); у цьому разі, як і при протонному збудженні, гальмівного спектра не виникає, спектр є чисто лінійчастим, тобто характеристичним. Флуоресцентне випромінювання могло б бути прекрасним джерелом для дифракційного аналізу, якби не його надто мала інтенсивність порівняно з іншими рентгенівськими джерелами. Проте, це не обмежує широке використання флуоресцентного випромінювання для визначення елементного складу матеріалів шляхом їх рентгеноспектрального дослідження.

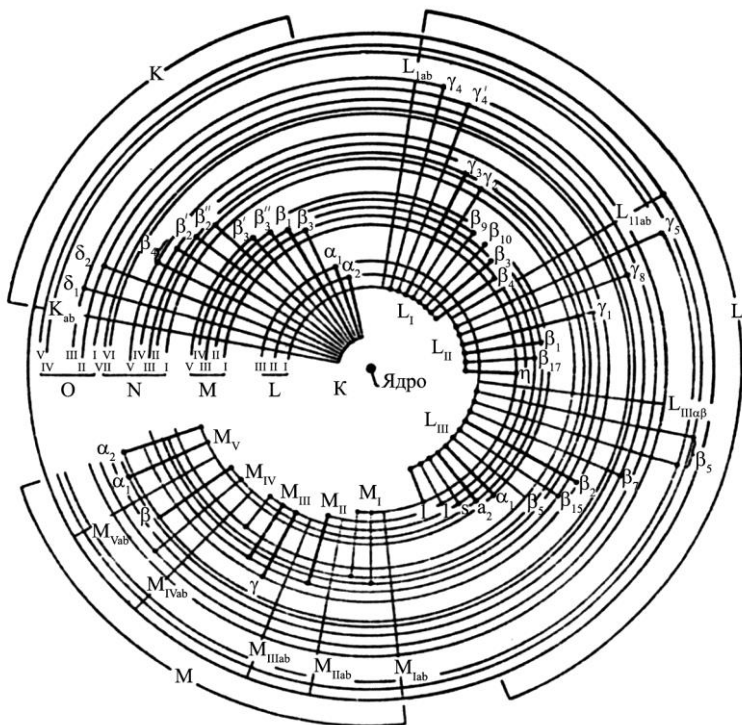


Рисунок 1.5 – Узагальнена діаграма електронних переходів, що обумовлюють утворення К-, L- та М-серій рентгенівського випромінювання

Характеристичне випромінювання має значно більшу інтенсивність, ніж інтенсивність гальмівного спектра, а лінії K_{α} -серії інтенсивніші за лінії K_{β} -серії (рис. 1.4). Співвідношення інтенсивностей ліній рентгенівського спектра визначається ймовірно електронних переходів між К-, L- та М-оболонками, яка, в свою чергу, значною мірою залежить від заселеності відповідних рівнів. Так, зазвичай підрівень L_{III} містить чотири електрони, а підрівень L_{II} – лише два (перехід з L_I на К заборонений).

Тому для всіх елементів із незначними відхиленнями справедливе таке співвідношення інтенсивностей рентгенівських ліній: $I_{\alpha 1} : I_{\alpha 2} : I_{\beta 1} : I_{\beta 2} = 100 : 50 : 20 : 4$. Інтенсивність будь якої характеристичної лінії залежить як від сили анодного струму (i), так і від різниці між прикладеною напругою та критичною напругою збудження цієї лінії. Наприклад, для К- ліній:

$$I_K = B \cdot i \cdot (U - U_K)^n, \quad (1.4)$$

де U_K – критична напруга збудження для К- ліній; B – коефіцієнт пропорційності, $n \approx 1,5$. Значення U_K для деяких елементів, що найбільш часто використовуються як антикатоди рентгенівських трубок, наведені у табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Довжини хвиль рентгенівського випромінювання К- серії і критична напруга збудження К- ліній для деяких елементів (також дивись додаток А)

Еле-мент	$K_{\alpha}, \text{Å}$	$K_{\alpha 1}, \text{Å}$	$K_{\alpha 2}, \text{Å}$	$K_{\beta}, \text{Å}$	$U_K, \text{кВ}$
Cr	2,29100	2,28970	2,29361	2,08487	5,95
Fe	1,93736	1,93604	1,93998	1,75661	7,10
Co	1,79026	1,78897	1,79285	1,62079	7,70
Cu	1,54184	1,54056	1,54439	1,39222	9,00
Mo	0,71073	0,70930	0,71359	0,63229	20,00

Характеристичні лінії досить вузькі; для більшості з них ширина на половинній висоті не перевищує $0,001 \text{ Å}$. Висока інтенсивність і мала ширина К ліній роблять можливою рентгенівську дифракцію, яка для більшості практичних задач потребує монохроматичного випромінювання.

Із квантово-механічної моделі атома випливає, що випромінювання K_{β} - серії є більш «жорстким», ніж K_{α} серії, а з дублета ліній $K_{\alpha 1}$ і $K_{\alpha 2}$ остання відповідає більшій

довжині хвилі. Різниця у довжині хвиль K_{α} -дублета ($\lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1}$) становить приблизно $0,004 \text{ \AA}$, а довжини хвиль K_{α} - і K_{β} -випромінювання відповідають співвідношенню $\lambda_{K\beta} \approx 0,9\lambda_{K\alpha}$.

Цілком зрозуміло, що лише елементи з атомним номером, які мають L- та M-оболонки електронів можуть давати рентгенівські спектри з лініями кількох серій (K-, L- і т. д.). Лінійчастий характеристичний спектр зазвичай накладається на суцільний гальмівний, дублетні лінії $K_{\alpha 1}$ - і $K_{\alpha 2}$ - зливаються (рис. 1.4) і їх розділення потребує застосування спеціальних методів.

Енергія рентгенівського кванта визначається переходом електрона з одного енергетичного рівня на інший, енергетична різниця між якими є фізичною константою для кожного хімічного елемента, яка підпорядковується строгій залежності від положення елемента в Періодичній системі. В свою чергу, частота ν , що відповідає певній лінії характеристичного спектра залежить від атомного номера елемента мішені Z . Ця залежність виражається законом Мозлі:

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma), \quad (1.5)$$

де C та σ є константами для кожної лінії рентгенівського спектра (наприклад, $K_{\alpha 1}$ та $L_{\alpha 1}$, як це бачимо з рис. 1.5).

Таким чином, із зростанням атомного номера матеріалу антикатада-мішені, енергія певної лінії рентгенівського спектра (K- чи L- серії) росте, а її довжина хвилі зменшується (рис. 1.6, табл. 1.1).

Закон Мозлі відображає закономірності еволюції енергетичних рівнів елементів із зростанням їх атомного номера Z . Вивчення енергетичних меж збудження різних серій рентгенівського випромінювання дало змогу побудови діаграм енергетичних рівнів елементів Періодичної системи, а це, в свою чергу, стало основою рентгено-спектральних методів дослідження матеріалів.

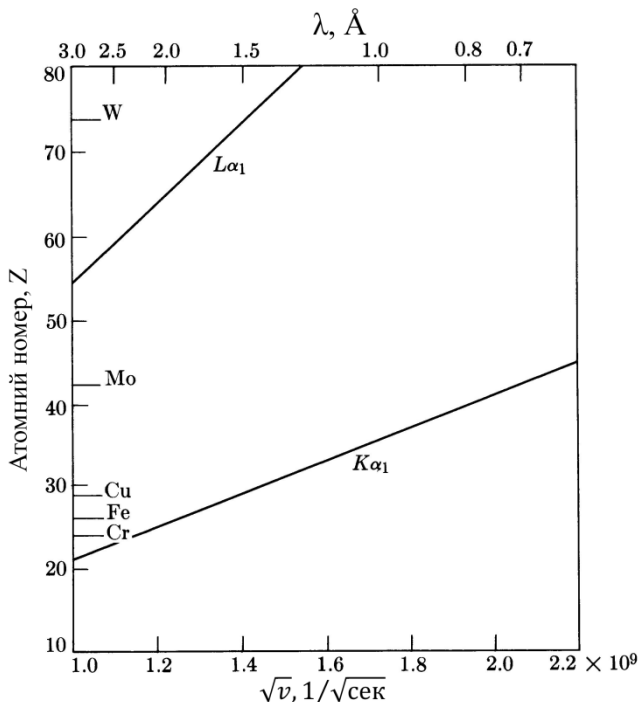


Рисунок 1.6 – Графічне зображення залежності між Z та $\sqrt{\nu}$, що описується законом Мозлі

Реєстрація рентгенівських спектрів реалізується шляхом дисперсії випромінювання за енергією (напівпровідникові багатоканальні аналізатори) або за довжиною хвилі (кристал-дифракційні спектрометри).

1.4 Поглинання рентгенівського випромінювання, селективні фільтри

При проходженні через речовину пучок рентгенівських променів ослабляється. Рентгенівські кванти (фотони) можуть бути розсіяні, тобто змінити напрям свого

руху без втрати енергії або з втратою енергії, але в обох випадках зі збереженням свого фізичного стану, тобто залишаючись фотонами. Іншим варіантом взаємодії може бути поглинання фотонів атомами за механізмом фотоелектричного ефекту. При цьому збуджений атом може емітувати два типи випромінювання: електрони та рентгенівські промені флуоресценції, довжина хвилі яких є характеристичною для збудженого атома. Також результатом взаємодії рентгенівських променів із речовиною може бути утворення електрон-іонних пар, рентгенівських екситонів (електрон-іонних пар) та електрон-позитронних пар (при $E > 1,02$ меВ). Зазвичай поглинання рентгенівського випромінювання супроводжується іонізацією атомів поглинаючої речовини. Таким чином, розрізняють істинне атомне поглинання, що призводить до утворення фотоелектронів, та розсіювання рентгенівських променів, яке, в свою чергу, може бути когерентним або некогерентним. Як бачимо, фізика цих процесів досить складна та багатогранна, тому на цьому етапі розглянемо лише сумарний ефект від цих явищ, не вдаючись до аналізу кожного з них окремо.

Нехай на глибині x поглинаючого матеріалу знаходиться шар товщиною dx , у якому відбувається ослаблення первісного рентгенівського випромінювання інтенсивністю I_0 до значення інтенсивності I_x . Ослаблення інтенсивності dI_x у шарі dx можна описати виразом:

$$dI_x = -I_x \cdot \mu \cdot dx, \quad (1.6)$$

де μ – лінійний коефіцієнт ослаблення рентгенівських променів, що характеризує відносне зменшення інтенсивності пучка при проходженні одиниці довжини. Відносна зміна інтенсивності у шарі товщиною dx буде дорівнювати $dI_x/I_x = -\mu \cdot dx$, а інтегрування за всією товщиною поглинаючого матеріалу (t) дасть:

$$\ln(I/I_0) = -\mu \cdot t, \text{ або } I_t = I_0 \cdot e^{-\mu t}. \quad (1.7)$$

Коефіцієнт ослаблення μ залежить від атомного номера Z , густини ρ матеріалу та довжини хвилі рентгенівських променів λ , тобто $\mu = \mu(Z, \lambda, \rho)$. Незалежним від агрегатного стану речовини (для однакових значень Z і λ) коефіцієнтом ослаблення буде μ/ρ . Тоді $\ln(I/I_0) = -(\mu/\rho) \cdot \rho t$, де μ/ρ – масовий коефіцієнт ослаблення рентгенівських променів, який чисельно дорівнює натуральному логарифму відносного ослаблення первинного пучка перерізом 1 см^2 у стовпчику речовини того самого перерізу та масою 1 грам. Числові значення масового коефіцієнта ослаблення для різних елементів табульовані і містяться у довідниках. Якщо поглинаюча речовина складається з кількох різних елементів, вводиться середнє значення масового коефіцієнта ослаблення $\langle \mu/\rho \rangle = \sum (\mu/\rho)_i \cdot C_i$, де C_i – масова концентрація i -го елемента.

Необхідно зазначити, що ступінь поглинання швидко зростає з збільшенням Z та λ . Наприклад, «жорсткі» рентгенівські промені з $\lambda = 0,027 \text{ \AA}$, проходячи через шар повітря товщиною 10 см або алюміній товщиною 3 см, втрачають половину своєї інтенсивності. «М'яке» випромінювання набагато ефективніше поглинається повітрям і може використовуватися та досліджуватися лише у вакуумі чи в слабо поглинаючих газах, таких як гелій. Загалом залежність μ/ρ від Z та λ має такий вигляд $\mu/\rho \sim Z^3 \cdot \lambda^3$. При цьому монотонність залежності μ/ρ від λ розривають різкі стрибки, зумовлені поглинанням енергії відповідної довжини хвилі λ_k на видалення електронів із внутрішніх оболонок атомів поглинаючого матеріалу за механізмом фотоелектричного ефекту. Це явище можна проілюструвати прикладом селективного поглинання рентгенівського випромінювання пластинкою чи фольгою з нікелю (рис. 1.7). На верхній частині рис. 1.7 наводиться

залежність енергії кванта випромінювання від довжини хвилі, а на нижній – залежність μ/ρ від λ з характерним стрибком поглинання ($\sim 5-7$ разів) за довжини хвилі λ_K , відповідній критичній енергії видалення К електрона з атома Ni.

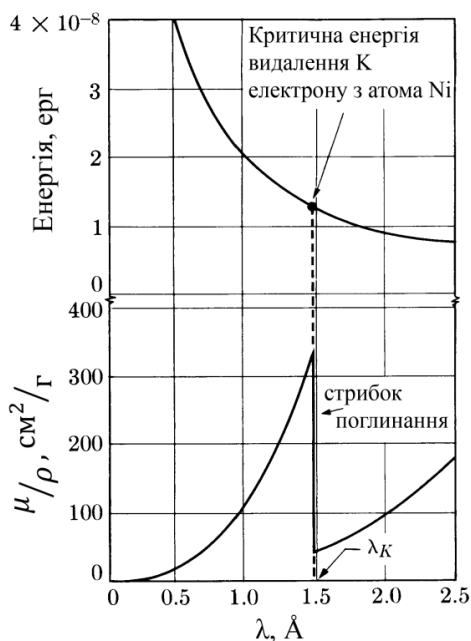


Рисунок 1.7 – Залежність масового коефіцієнта ослаблення рентгенівських променів нікелевою фольгою від довжини хвилі випромінювання, що поглинається; поріг чи край або стрибок поглинання λ_K відповідає енергії видалення К- електрона з атома Ni

На цьому явищі ґрунтуються способи часткової монохроматизації рентгенівського випромінювання, шляхом видалення K_β складової при збереженні майже незмінною K_α складової. Для розв’язання цієї задачі

підбирають фільтр із елемента, в якого стрибок поглинання λ_K знаходиться між довжинами хвиль K_α і K_β випромінювання, яке поглинається (рис. 1.8). Загальне правило вибору елемента фільтра таке:

$$Z_{\text{фільтр}} = Z_{\text{анод}} - 1 \text{ (або } Z_{\text{фільтр}} = Z_{\text{анод}} - 2\text{)}. \quad (1.8)$$

Використання явища селективного поглинання у практичній рентгенівській дифрактометрії запобігає появі K_β - ліній, що у кінцевому результаті значно спрощує розшифрування дифрактограм.

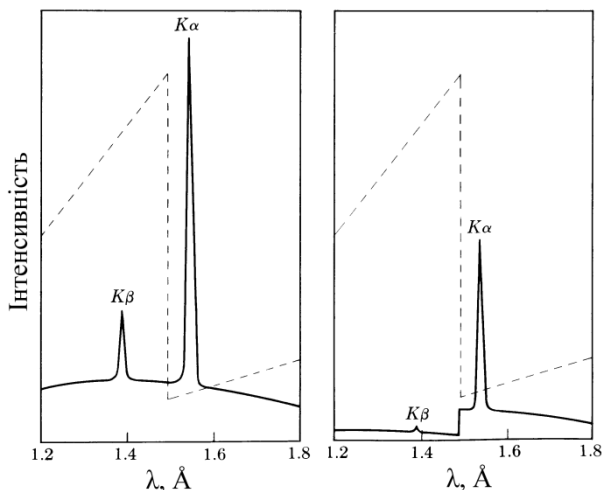


Рисунок 1.8 – Графічна ілюстрація часткового вилучення K_β складової випромінювання мідного анода шляхом застосування нікелевого «фільтра» (зліва – спектр міді без Ni фільтра, справа – спектр після проходження через Ni фольгу; пунктиром показано частину залежності μ/ρ від λ для Ni, що наведена на рис. 1.7)

На практиці для різних антикатодів рентгенівських трубок (від хрому до срібла) використовують K_{β} -фільтри товщиною від 15 до 100 мкм.

Також необхідно відмітити, що пружна взаємодія рентгенівського випромінювання переважає у матеріалах з великим Z , тоді як для легких елементів суттєвішим є непружне розсіювання (особливо за малих λ), що значно ускладнює рентгендифракційні дослідження речовин органічного походження.

1.5 Біологічний вплив рентгенівського випромінювання; елементи радіологічної біофізики

Органічні речовини та матеріали є досить чутливою субстанцією до дії рентгенівського випромінювання. Позитивною стороною цього є можливість застосування потужного рентгенівського випромінювання у радіаційній хімії, наприклад, для стимуляції деяких реакцій, полімеризації матеріалів, розкладення органічних речовин і таке інше. З другого боку виникає необхідність захисту персоналу від негативних наслідків рентгенівського опромінення.

Обов'язковою умовою радіаційної безпеки під час роботи з рентгенівським випромінюванням є точний кількісний обрахунок енергії випромінювання, яка може бути отримана персоналом. Для кількісної характеристики іонізуючого випромінювання використовується поняття «доза». Доза іонізуючого випромінювання – це відношення енергії випромінювання до маси чи об'єму речовини (об'єкта), що опромінюється. **Експозиційна доза** випромінювання має несистемну одиницю вимірювання «рентген» (Р), що була введена в 1928 році на Другому міжнародному конгресі радіологів, та системну (СІ)

одиницю – «кулон на кг». Рентген – це доза рентгенівського чи гамма-випромінювання за якого в 1 см^3 повітря за нормальних умов утворюється одна одиниця електростатичного заряду CGE ($3,3 \cdot 10^{-10}$ кулона або $2,08 \cdot 10^9$ пар іонів кожного знака); кулон на кг – доза при якій у 1 кг повітря за тих же умов утворюється заряд такий, що дорівнює одному кулону ($1 \text{ К/кг} = 3876 \text{ Р}$). Експозиційна доза характеризує перш за все джерело випромінювання та застосовується лише для іонізуючого випромінювання з енергією не більше 3 MeV.

Біологічна дія рентгенівського випромінювання на живий організм найбільше залежить від поглиненої енергії. **Поглинена доза** – це фізична величина, що дорівнює відношенню середньої енергії переданої випромінюванням речовині в деякому елементі об'єму до маси речовини у цьому об'ємі (визначення величин дивись також у додатку Б). Одиницею поглиненої дози є грей ($1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг}$): $D = dE / dm$, де E – енергія; m – маса речовини. Застосовується також застаріла одиниця рад ($1 \text{ рад} = 0,01 \text{ Гр}$). Для оцінювання радіаційної дії опромінення довільного складу введено поняття **еквівалентної дози** H , яка визначається добутком поглиненої дози та середнього коефіцієнта якості випромінювання у цій точці біологічної тканини: $H = k \cdot D$. За одиницю еквівалентної дози беруть зіверт ($1 \text{ Зв} = 1 \text{ Дж/кг}$). Також застосовується одиниця бер (біологічний еквівалент рад), $1 \text{ бер} = 0,01 \text{ Зв}$. Таким чином, 1 зіверт дорівнює еквівалентній дозі випромінювання, за якої поглинена доза становить 1 Гр, а коефіцієнт якості випромінювання дорівнює одиниці. При визначенні еквівалентної дози враховуються фізичні властивості випромінювання, а коефіцієнт якості характеризує біологічну активність того чи іншого виду опромінення.

Поняття **ефективної дози** вводиться для врахування чутливості різних органів та біологічних тканин до

опромінення. Ефективна доза дорівнює еквівалентній дозі помноженій на масовий коефіцієнт біологічної тканини, який характеризує вклад пошкоджень того чи іншого органу в сумарну шкоду заподіяну всьому організму при опроміненні окремих органів чи тканин. Ефективна доза має ті самі одиниці вимірювання, що й еквівалентна доза, та є одною з основних величин, які застосовуються для гігієнічного нормування радіаційної дії. Поглинена, експозиційна та еквівалентна дози, віднесені до одиниці часу називаються **потужності** відповідних доз. Біологічна дія іонізуючого випромінювання залежить як від дози, так і від її потужності. Верхньою межею допустимої потужності дози вважається рівень радіації до величини приблизно 0,50 мкЗв за 1 годину (50 мкР за годину); природнім є приблизно 0,20 мкЗв за 1 годину (до 20 мкР за 1 годину), це цілком безпечний рівень потужності зовнішнього опромінювання тіла людини, коли «радіаційний фон у нормі». Скоротивши час знаходження у зоні опромінення до кількох годин, люди можуть без суттєвої шкоди своєму здоров'ю перенести випромінювання в 10 мкЗв/год (1 мР/год), а при часі експозиції до кількох десятків хвилин відносно нешкідливим є опромінення до кількох мЗв/год (при медичних обстеженнях, флюорографії та ін.). Поглинена доза опромінення накопичується в організмі та за все життя не повинна перевищувати 100 – 500 мЗв (у мешканців високогір'я і районів із підвищеною природною радіоактивністю ґрунтів, підземних вод, гірських порід – звичайні для них дози будуть знаходитись у верхніх межах допустимих значень).

До ефектів зумовлених дією рентгенівського випромінювання, а також інших іонізуючих випромінювань належать: 1) тимчасові зміни складу крові після відносно невеликого надлишкового опромінення; 2) незворотні зміни складу крові (гемолітична анемія) після тривалого

надлишкового опромінення; 3) значне зростання ризику онкологічних захворювань (враховуючи лейкемію); 4) швидке старіння та передчасна смерть; 5) виникнення катаракт.

Накопичення знань про дію рентгенівського випромінювання на організм людини привело до розроблень національних та міжнародних стандартів на допустимі дози опромінення, які опубліковано в різноманітних довідниках та інструкціях. Відповідно до визначеного поняття ефективної дози, існуючими нормами радіаційної безпеки встановлено три групи критичних органів людини: 1) все тіло, статеві органи, кістковий мозок; 2) м'язи, щитоподібна залоза, жирові тканини, печінка, нирки, шлунково-кишковий тракт, легені, кристалик ока та ін.; 3) шкіряний покрив, кісткова тканина, кисті рук, передпліччя, стопи. Для кожної групи органів визначено відповідні межі доз. Так наприклад, для працівників категорії А, гранично допустима доза становить 5,0; 15,0 і 30,0 бер (сЗв), відповідно для першої, другої та третьої груп критичних органів; для працівників категорії Б ці значення в 10 разів нижчі.

Для контролю потужності експозиційної дози рентгенівського та гамма-випромінювання в лабораторних та промислових умовах використовують дозиметричні прилади, прикладами яких є дозиметри ДРГЗ-02, ДРГ-01Т1, радіометр-рентгенометр ДП-5А. Енергетичний діапазон випромінювання, що реєструється наприклад, дозиметром ДРГЗ-02 знаходиться у межах 20 – 3000 кеВ; діапазон потужності вимірюваної експозиційної дози випромінювання – від 0 до 100 мкР/с.

У зарубіжних рентгенометрах часто застосовують напівпровідникові датчики, опір яких змінюється під впливом рентгенівського випромінювання, а також малогабаритні іонізаційні камери.

Нарівні з регулярним дозиметричним контролем, найбільш ефективним способом зниження ризику одержання високої дози рентгенівського опромінення є грамотне використання засобів пасивного захисту, тобто екранів, ширм, кожухів та корпусів приладів і установок. Зважаючи на достатню поглинаючу здатність конструкційних матеріалів, забезпечення ізоляції обслуговуючого персоналу від шкідливої дії рентгенівського випромінювання є посиленою технічною задачею і таким чином є проблемою організації праці, самоконтролю та радіаційної культури й дисципліни.

РОЗДІЛ 2 ОСНОВИ ГЕОМЕТРИЧНОЇ КРИСТАЛОГРАФІЇ

Кристалографія як наука виникла ще в XVIII столітті й спочатку формувалася як наука про геометричну будову кристалів, або як *геометрична кристалографія*. Згодом коло питань кристалографії значно розширилося, що обумовило виникнення нових розділів із *кристалохімії* та *кристалофізики*, на основі яких поступово формуються окремі науки. Кристалохімія вивчає залежність структури і фізико-хімічних властивостей кристалів від природи хімічного зв'язку між атомами чи молекулами в них. Кристалофізика вивчає взаємозв'язок фізичних властивостей кристалів із їх атомною (молекулярною) будовою. Зазначимо також, що інколи розглядають і четвертий розділ кристалографії – структурну кристалографію, який об'єднує в собі спільні завдання геометричної й хімічної кристалографії. Необхідно підкреслити, що для розуміння матеріалу цього навчального посібника достатньо знання основ лише геометричної кристалографії.

2.1 Основні поняття геометричної кристалографії

2.1.1 Просторова ґратка

Для кристалів характерним є наявність як ближнього, так і дальнього порядку у розміщенні атомів (іонів) чи молекул, хоча в аморфних і рідких матеріалах є лише ближній порядок. Геометричною схемою, що відповідає розміщенню зазначених частинок у кристалі, є т. зв. *просторова ґратка*. Це нескінченна тривимірна конфігурація (геометрична побудова) матеріальних

частинок кристала, яку можна відтворити шляхом трансляції елементарного блоку (паралелепіпеда), побудованого на трьох елементарних трансляціях \vec{a} , \vec{b} і \vec{c} (рис. 2.1), який ще називається *елементарною коміркою*.

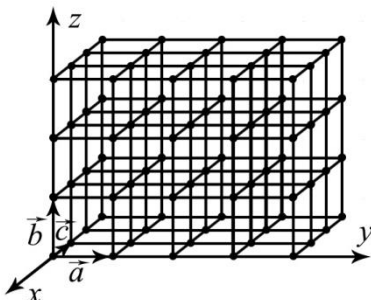


Рисунок 2.1 – Просторова ґратка, утворена шляхом трансляції елементарної комірки вздовж осей x , y і z .

Величини a , b і c – періоди ідентичності

В одновимірному випадку просторова ґратка може бути подана (рис. 2.2 а) у вигляді нескінченного ряду еквівалентних точок (*вузлів*), який одержується шляхом трансляції окремого вузла, ідентичного іншим вузлам, на мінімальну відстань a (відповідно \vec{a} називається вектором трансляції). Відмітимо, що положення вузла не обов'язково повинно збігатися з положенням матеріальної частинки (це можуть бути й однакові точки між вузлами), хоча при геометричних побудовах краще, коли положення вузла збігається із положенням частинки. Двовимірна ґратка може бути побудована шляхом трансляції двовимірної комірки (рис. 2.2 б).

Необхідно наголосити, що елементами, які повторюються у періодичній структурі, можуть бути окремі атоми, групи атомів, молекули, іони і т. п. Визначальною є геометрія розміщення вузлів, а не їх фізична сутність.

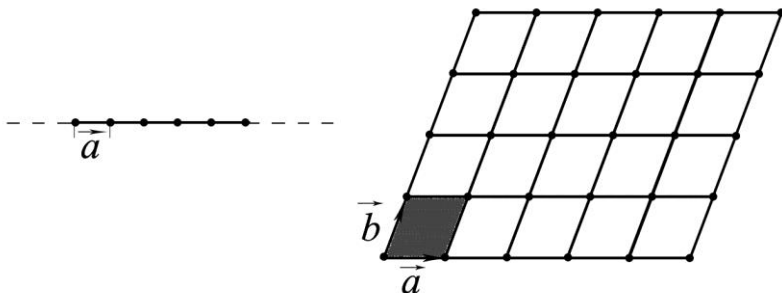


Рисунок 2.2 – Одновимірна (а) і двовимірна (б) вузлова сітка, які побудовані на векторах трансляції \vec{a} або \vec{a} і \vec{b}

2.1.2 Кристалографічні системи (сингонії)

Один із способів класифікації кристалів базується на зовнішній формі елементарної комірки, шляхом трансляції якої можна побудувати весь кристал, хоча вибір елементарної комірки неоднозначний. Але для простоти вибирають таку форму елементарного паралелепіпеда, елементи симетрії якого найкраще відображають симетрію всього кристала. У загальному випадку елементарна комірка має вигляд косокутового паралелепіпеда із періодами ідентичності (*параметрами ґратки*) a , b і c та кутами α , β і γ між векторами \vec{a} , \vec{b} і \vec{c} . Координати x , y і z направляються вздовж векторів \vec{a} , \vec{b} і \vec{c} . Зазначимо, що вибір цієї трійки векторів для будь-якої тривимірної періодичної системи не є однозначним.

Оскільки у загальному випадку можливо сім типів відмінних паралелепіпедів, то відповідно можливі сім типів *координатних систем (сингоній)*, які описують елементарну комірку кристалів (табл. 2.1). Вони повністю вичерпують

усі види координатних систем, і тому будь-який кристал може бути описаний у рамках цих семи систем (сингоній).

Таблиця 2.1 – Кристалографічні сингонії

Кристалографічна система	Система координатних осей	Форма елементарної комірки
Триклінна	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Косокутний паралелепіпед
Моноклінна	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	Прямий паралелепіпед
Тетрагональна	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Прямий паралелепіпед із квадратною основою
Ромбоедрична (тригональна)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Паралелепіпед із гранями у вигляді ромбів (ромбоедр)
Гексагональна	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Прямий паралелепіпед
Ромбічна	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Прямокутний паралелепіпед
Кубічна	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Куб

2.1.3 Основні елементи симетрії у наближенні континуума

Вчення про *симетрію* в кристалах належить до найбільш важливих складових кристалографії. В рамках уявлень про симетрію було розкрито природу міжатомних

сил, хімічних зв'язків і фізичних властивостей кристалів. У загальному випадку, симетрія – це властивість монокристала (можна розглядати окреме зерно) суміщуватися із самим собою після деяких просторових переміщень, які називаються *операціями симетрії*. Геометричні образи, відносно яких здійснюються операції симетрії, одержали назву *елементів симетрії*. Закономірності симетрії можна описувати в рамках двох наближень – *континуума* і *дисконтинуума*. Континуум – це анізотропне суцільне (неперервне) макроскопічне середовище. За такого макроскопічного підходу, не враховується атомарна будова кристалів і вивчаються їх властивості на відстанях порядку періоду ідентичності; кристал являє собою також анізотропне, але дискретне (переривчасте) середовище, яке одержало назву дисконтинуума. Описуючи макроскопічні властивості кристалів, користуються концепцією континуума, тобто моделюють кристал як однорідне анізотропне середовище.

У наближенні континуума операціями симетрії є обертання відносно деяких осей, дзеркальне та центросиметричне відображення (інверсія). З цими операціями пов'язані *основні* (їх називають *простими*) елементи симетрії – *вісь симетрії*, *площина симетрії* та *центр симетрії (інверсії)*.

Вісь симетрії – пряма лінія, при обертанні навколо якої на кут φ_n кристал збігається сам із собою. Число $n = 2\pi/\varphi_n$ називається порядком осі симетрії. Операцією симетрії у цьому разі є обертання навколо осі симетрії.

Площина симетрії – площина, що поділяє кристал на дві частини, розміщені так, як предмет і його дзеркальне відображення. Операцією симетрії в цьому разі буде відбивання відносно площини симетрії.

Центр симетрії (інверсії) – точка в центрі кристала, яка характеризується тим, що будь-яка пряма, яка проведена

через цю точку, проходить через однакові дзеркально відбиті частини кристала з обох сторін від центра на однакових відстанях. Операція симетрії інверсії – відбиття відносно центра.

Крім цих простих елементів симетрії є *складні елементи симетрії*. До них належать *інверсійна вісь* та *дзеркально-поворотна вісь*.

Інверсійна вісь \bar{n} властива кристалу, якщо в ньому спостерігається збіг розподілу властивостей кристала після повороту на кут $\varphi_n = 2\pi/n$ і подальшого відбиття (інверсії) в центрі, що розташований на осі обертання, тобто $\bar{n} = n + i$ (i – операція інверсії), де порядок осі \bar{n} відповідає порядку простої осі обертання. Операція симетрії – обертання навколо осі на кут φ_n та подальша інверсія.

Дзеркально-поворотна вісь S характеризує кристал, якщо досягається збіг властивостей після обертання на кут φ_n і дзеркального відбиття в площині, яка перпендикулярна до осі обертання, тобто $S = n + m$ (m – позначення площини).

Для позначення операцій і елементів симетрії користуються умовними скороченнями. Найпоширеніші дві системи позначень – міжнародна система Германа–Могена та система Шенфліса. Позначення n , i та \bar{n} , які використовувалися нами, належать до міжнародної системи. Згідно системи Шенфліса елементи симетрії позначаються так: c_p – вісь симетрії p -го порядку; S – площина симетрії; z – центр симетрії та S_p – дзеркально-поворотна вісь p -го порядку. Між елементами симетрії є певні співвідношення:

$$S_1 = S = m = \bar{2}; S_2 = z = i = \bar{1};$$

$$S_3 = C_3 + S = 3 + m = \bar{6}; S_4 = \bar{4}; S_6 = C_2 + z = 3 + i = \bar{3},$$

де у лівій частині співвідношень використані позначення Шенфліса, а справа – міжнародні. Аналіз співвідношень

дозволяє зробити висновок, що інверсійні (система Германа–Могена) та дзеркально-поворотні (система Шенфліса) осі відрізняються лише порядком (по суті це однакові, але позначені по-різному елементи симетрії). Інколи елементи симетрії позначають за допомогою геометричних фігур. Так, осі симетрії 2, 3, 4 і 6 порядку позначаються такими фігурами: ●, ►, ◆, ● відповідно.

2.1.4 Елементи симетрії у наближенні дисконтинуума

При розгляді кристала як дисконтинуума можливі такі самі елементи симетрії як і в континуумі. Проте, у цьому разі є характерні операції й елементи симетрії, типові лише у наближенні дисконтинуума. Це, перш за все, елемент симетрії й операція симетрії під назвою *трансляція*. Трансляція – це паралельне перенесення на відстань, яка називається періодом трансляції. Комбінація основного елемента симетрії дисконтинуума – трансляції – із такими елементами симетрії як площина та осі симетрії призводить до появи таких складних елементів симетрії, як *ковзна площина* симетрії та *гвинтова вісь* симетрії. Пов'язана із ковзною площиною симетрії операція симетрії містить відображення у дзеркальній площині m і трансляцію t уздовж певного напрямку, паралельного цій площині. Трансляція може здійснюватися на $\frac{1}{2}$ періоду ідентичності в напрямках \vec{a} , \vec{b} і \vec{c} . Ковзні площини симетрії відповідно позначаються так:

$$a = m + t_{\frac{1}{2}a}, \quad b = m + t_{\frac{1}{2}b}, \quad c = m + t_{\frac{1}{2}c}.$$

Трансляцію можна здійснювати у напрямі діагоналі d' грані елементарного паралелограма чи комірки паралельно

до дзеркальної площини на величину $\frac{1}{2}d'$ чи $\frac{1}{4}d'$. Ковзні площини симетрії у цьому разі відповідно позначаються так:

$$n = m + t_{\frac{1}{2}d'} \quad \text{та} \quad d = m + t_{\frac{1}{4}d'}$$

Операція симетрії гвинтова вісь симетрії об'єднує операцію обертання навколо осі симетрії на кут, який відповідає порядку осі, та трансляцію уздовж цієї осі.

2.1.5 Класи (точкові групи) елементів симетрії у наближенні континуума

Розподіл кристалів на кристалографічні системи (сингонії) – найбільш масштабна класифікація кристалів за ознаками симетрії. Кожен із семи паралелепіпедів має свій набір елементів симетрії. Але не всі елементи симетрії одного набору поєднуються один із одним, оскільки в кристалах існує т. зв. *взаємодія елементів симетрії*, суть якої полягає в тому, що (1) в певній кристалічній системі є неможливі елементи симетрії та (2) наявність певним чином орієнтованих елементів симетрії зумовлює виникнення нових елементів симетрії. Це приводить до розподілу кристалів у кожній сингонії за сукупністю елементів симетрії, які поєднуються один із одним (див. підрозділ 2.2).

Сукупності поєднаних один із одним елементів симетрії були названі *класами (видами симетрії)*, або *точковими групами*. Таких точкових груп кристалографічної симетрії у наближенні континуума 32. Їх можна одержати, застосовуючи відомі теореми додавання операцій симетрії континуума (більш детально див. у літературі до розділу 2).

2.1.6 Елементи симетрії у наближенні дисконтинуума (просторові групи)

Наявність у дисконтинуумі таких елементів симетрії, як ковзна площина та гвинтова вісь, породжує більшу кількість комбінацій елементів симетрії, ніж у континуумі. Крім 32 класів симетрії континуума з'являються додаткові комбінації, які можна одержати, виходячи із п'яти теорем дисконтинуума, із яких випливають можливі сполучення різних операцій симетрії. Таким чином, було встановлено 230 комплексів операцій симетрії або просторових груп. Їх встановили одночасно в 1891 році кристалограф Є. С. Федоров і математик А. Шенфліс, проте останній визнав пріоритет Є. С. Федорова, на честь якого просторові групи назвали федорівськими групами.

Просторова група симетрії характеризується не лише комплексом елементів симетрії, але й певною системою точок. Якщо точка не лежить на якомусь елементі симетрії, то її положення називають загальним, а якщо вона розміщена на деякому елементі симетрії, то її положення називають частковим. Сукупність точок загального і часткового розміщення, які утворюються за допомогою усіх операцій симетрії, називається правильною системою точок. Вони, поряд із комплексами елементів симетрії, характеризують рентгенографічно визначену федорівську групу кристала за відсутністю характерних рефлексів на рентгенограмах.

Подальший розвиток уявлень про симетрію кристалів здійснили О. В. Шубников і М. В. Белов. Уявлення про *антисиметрію* у кристалах розробив О. В. Шубников. Це такі перетворення, коли об'єкт збігається сам із собою та змінює колір, називаються *операціями антисиметрії*, а геометричні образи, щодо яких здійснюються перетворення – *елементами антисиметрії*. Врахування властивостей

антисиметрії кристалів спричиняє збільшення числа елементів симетрії та їх можливих комбінацій (у рамках континуума Шубников замість 32 одержав 122 точкові групи). Для дисконтинуума введення трансляції антисиметрії дає замість 14 безкольорових 35 чорно-білих комірок Браве та 1651 шубниковських просторових груп, зокрема 230 федорівських груп. У рамках уявлень про *багатоколірну симетрію* (М. В. Белов) кількість комбінацій елементів багатоколірної симетрії збільшилася до 2942.

2.2 Класифікація трансляційних ґраток Браве

Першу класифікацію кристалів за характером елементарних трансляцій у наближенні дисконтинуума здійснив у 1848 році французький кристалограф О. Браве. Він використовував лише основний елемент симетрії дисконтинуума – трансляцію. Браве виходив із того, що частинки в кристалі мають сферичну форму і можуть розміщуватися не лише у вузлах комірки. Грунтуючись на таких припущеннях, Браве встановив 14 різних типів комірок (відповідно і ґраток) із різним розміщенням атомів у межах 7 кристалографічних сингоній (див. пункт 2.1.2). Незважаючи на те, що систематизація Браве в наближенні дисконтинуума виявилася більш вузькою, ніж систематизація Федорова в наближенні континуума, вона не втратила свого значення. На рисунку 2.3 подані 14 типів ґраток Браве із відповідними їм символами.

Для позначення ґраток Браве запропоновані такі символи:

P – примітивна (або проста) (атоми розміщуються лише у вершинах комірки);

F – гранецентрована (атоми у вершинах комірки і додатково у центрах усіх граней);

R – примітивна ромбедрична;

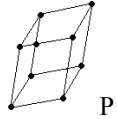
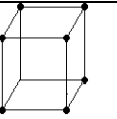
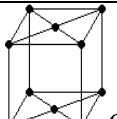
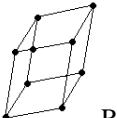
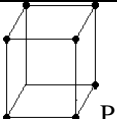
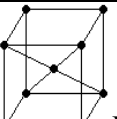
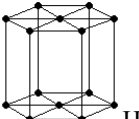
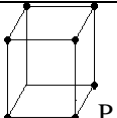
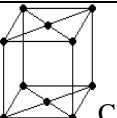
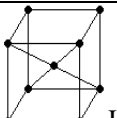
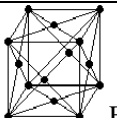
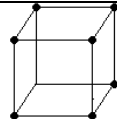
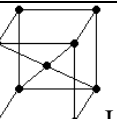
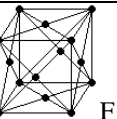
Сингонія	Тип ґратки			
	Примітивна	Базоцентрирована	Об'ємноцентрирована	Гранецентрирована
Триклінна	 P			
Моноклінна ◦	 P	 C		
Ромбедрична	 R			
Тетрагональна	 P		 I	
Гексагональна	 H			
Ромбічна	 P	 C	 I	 F
Кубічна	 P		 I	 F

Рисунок 2.3 – Схема 14 типів ґраток Браве

I – об’ємноцентрована (атоми у вершинах комірки та один у центрі в точці перетину діагоналей паралелепіпеду);

A, B, C – базоцентрована (атоми у вершинах комірки та центрах основ A, B або C, залежно від розміщення додаткових атомів).

Сукупність координат мінімальної кількості вузлів, трансляцією яких можна відтворити увесь кристал, називається *базисом* елементарної комірки. Наприклад, базисом примітивної комірки є вузол, який знаходиться у вершині комірки і, зокрема, на початку координат. Координати вузла починають подвійними квадратними дужками, наприклад, у останньому випадку – $[[000]]$. В об’ємноцентрованій комірці базис складається із координат двох вузлів: у вершині комірки ($[[000]]$) та в її центрі на перетині просторових діагоналей $\left(\left[\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]\right]\right)$. Базисом

гранецентрованої комірки служать координати вузла на початку координат і трьох вузлів у центрі граней: $[[000]]$, $\left[\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right]\right]$, $\left[\left[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right]\right]$ та $\left[\left[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]\right]$. Базис інших елементарних комірок установлюється аналогічно. У таблиці 2.2 наведені деякі дані про елементарні комірки Браве.

Зауважимо, що кількість вузлів базису відповідає кількості вузлів на одну елементарну комірку, оскільки вузол у вершині комірки одночасно належить 8 сусіднім коміркам; вузол на ребрі комірки належить одночасно 4 сусіднім коміркам; вузол на грані 2 – сусіднім коміркам і лише вузол в об’ємі повністю належить комірці. Таким чином, на примітивну комірку припадає лише один вузол, на об’ємно- і гранецентровані комірки 2 і 4 вузла відповідно і т. д.

Таблиця 2.2 – Загальна характеристика комірок Браве

Тип комірки та її символ	Основні трансляції	Базис [[$u_i v_j w_k$]]	Кількість вузлів у комірни
Примітивна Р	a, b, c	000	1
Об'ємно-центрована І	a, b, c $\frac{a+b+c}{2}$	000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2
Гране-центрована F	$\frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}$ $\frac{c+a}{2}, a, b, c$	000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$; $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	4
Базо-центрована А	a, b, c $\frac{b+c}{2}$	000; $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2
Базо-центрована В	a, b, c $\frac{b+c}{2}$	000; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	2
Базо-центрована С	a, b, c $\frac{b+c}{2}$	000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	2

2.3 Координатні числа, поверхнева (ретикулярна) і об'ємна густина вузлів (атомів)

Відомо, що умовою рівноважного стану будь-якої системи, зокрема і кристала є мінімальне значення її потенціальної енергії. Основний фактор, який визначає

величину енергії, є характер взаємного розміщення частинок (атомів чи молекул) у ґратці. Мінімізація енергії досягається завдяки щільному пакуванню частинок. Для характеристики щільності пакування використовують такі параметри, як *координаційне число (к. ч.)*, *поверхнева і об'ємна густина* (концентрація) *атомів*. Під к. ч. розуміють число найближчих рівновіддалених сусідніх атомів. Необхідно мати на увазі, що к. ч. мають різне значення у 1-й, 2-й, 3-й і т. д. координаційних сферах. Рисунок 2.4 ілюструє методику визначення к. ч. у примітивній, об'ємно-і гранецентрованих і гексагональній комірках Браве.

Поверхнева та об'ємна густина атомів визначається як кількість атомів на одиницю площі (n) чи об'єму (N) відповідно. Рисунок 2.5 ілюструє методику розрахунків n і N для різних площин і елементарних комірок Браве.

Виходячи із рисунка 2.5 легко розрахувати величини n для площин, наведених на рисунку 2.5:

$$n_1 = \frac{4 \cdot \frac{1}{4}}{a_1^2} = \frac{1}{a_1^2}; \quad n_2 = \frac{1 \cdot 1 + 4 \cdot \frac{1}{4}}{\sqrt{2}a_2^2} = \frac{2}{\sqrt{2}a_2^2}; \quad n_3 = \frac{1 \cdot 1 + 4 \cdot \frac{1}{4}}{a_3^2} = \frac{2}{a_3^2}.$$

Якщо врахувати дані табл. 2.2, то можна розрахувати об'ємну густина на прикладі кубічної сингонії:

$$N_1 = \frac{8 \cdot \frac{1}{8}}{a_1^3} = \frac{1}{a_1^3}; \quad N_2 = \frac{1 \cdot 1 + 8 \cdot \frac{1}{8}}{a_2^3} = \frac{2}{a_2^3}; \quad N_3 = \frac{6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8}}{a_3^3} = \frac{4}{a_3^3}.$$

За такою методикою можна провести розрахунок n і N для інших площин і кристалографічних сингоній.

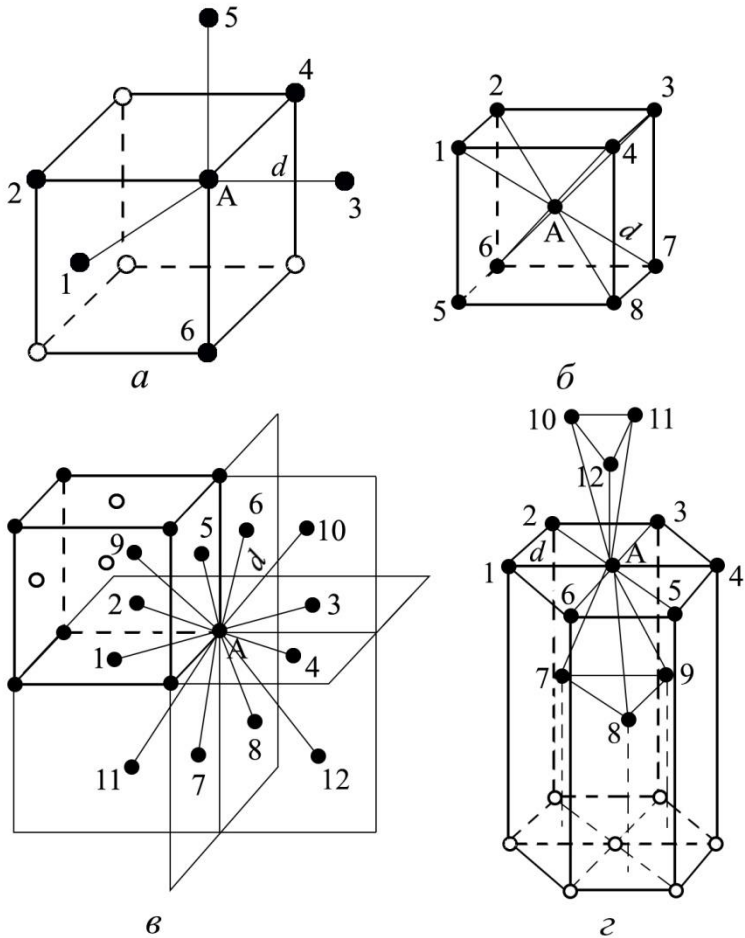


Рисунок 2.4 – Методика розрахунку к. ч. у елементарних комірках Браве: А – довільний вузол; d – радіус 1-ї координаційної сфери

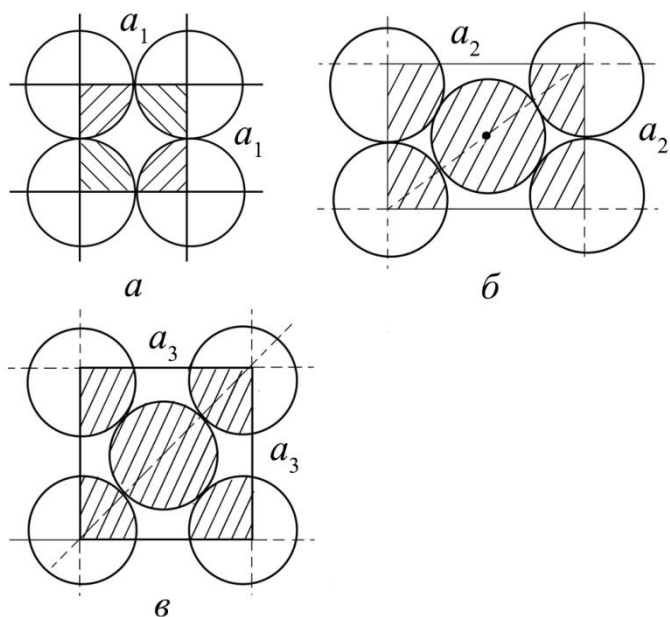


Рисунок 2.5 – До методики розрахунків величини n у примітивній (а), об'ємноцентрованій (б) та гранецентрованій (в) ґратках. Площини: бокова грань куба (а, в) та діагональна площина куба (б). Штрихами показана частка атомів, які належать комірці

2.4 Кристалографічні площини, індекси Міллера

У процесі розвитку кристалографії постала важлива проблема розрізнення (індексації) різних площин. Були запропоновані ряд методів, але найбільше застосування знайшла система швейцарця Міллера. Її можна ввести у розгляд, якщо скористатися елементами аналітичної геометрії, згідно якої рівняння площини у відрізках у косокутовій системі координат можна записати так:

$$\frac{x'}{x'_1} + \frac{y'}{y'_1} + \frac{z'}{z'_1} = 1, \quad (2.1)$$

де x', y', z' – координати точок на площині, а x'_1, y'_1, z'_1 – відрізки, які відсікає площина на осях координат. Щоб записати рівняння (2.1) у відносних одиницях, необхідно розділити координати та відрізки на величину відповідних параметрів елементарної комірки:

$$\frac{x'/a}{x'_1/a} + \frac{y'/b}{y'_1/b} + \frac{z'/c}{z'_1/c} = 1, \quad (2.2)$$

де $x = \frac{x'}{a}$, $y = \frac{y'}{b}$ та $z = \frac{z'}{c}$ мають назву відносних (кристалографічних) координат точок.

Якщо перепозначити знаменник таким чином

$$h = \frac{a}{x'_1} r, k = \frac{b}{y'_1} r, l = \frac{c}{z'_1} r,$$

де r – деякий множник, то у нових позначеннях рівняння (2.1) переписеться так:

$$hx + ky + lz = 1/r. \quad (2.3)$$

Якщо площина пересікає координатні осі т. зв. першої (або нульової) комірки, то $r = 1$, а якщо $x'_1 = a, y'_1 = b$ і $z'_1 = c$, то $h = 1, k = 1$ і $l = 1$. Цілі числа h, k, l називаються індексами Міллера, якими позначають площини. Індеси записують у круглих дужках, без використання ком: (hkl) . Фізична суть індесів стає дуже простою, якщо користуватися поняттям осьових одиниць, тобто $a = 1$ о. о., $b = 1$ о. о. та $c = 1$ о. о. Тоді числа h, k, l обернено пропорційні відріzkам x'_1, y'_1 та z'_1 , які називаються

індексами Вейса. Якщо, наприклад, відрізки x'_1, y'_1 та z'_1 у осьових одиницях дорівнюють 1, 1 та 1 або $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ та $\frac{1}{2}$, то індекси відповідно запишуться так: (111) та (222). Приклади індексації деяких площин кубічної сингонії наведені на рисунку 2.6. У тому разі, коли обернені числа не цілі (наприклад, якщо $x'_1 = \frac{3}{4}, y'_1 = \frac{1}{2}, z'_1 = 1$, то $\frac{1}{x'_1} = \frac{4}{3}, \frac{1}{y'_1} = 2,$

$\frac{1}{z'_1} = 1$), то їх необхідно привести до загального знаменника і

цілих чисел. У наведеному прикладі це буде $\frac{324}{4}$, а індекси

площини (324). Індекси прямої, або напрямку позначають символами у квадратних дужках $[uvw]$, де u, v і w – координати вузла, найближчого до початку відліку, через який і початок координат проходить даний напрям.

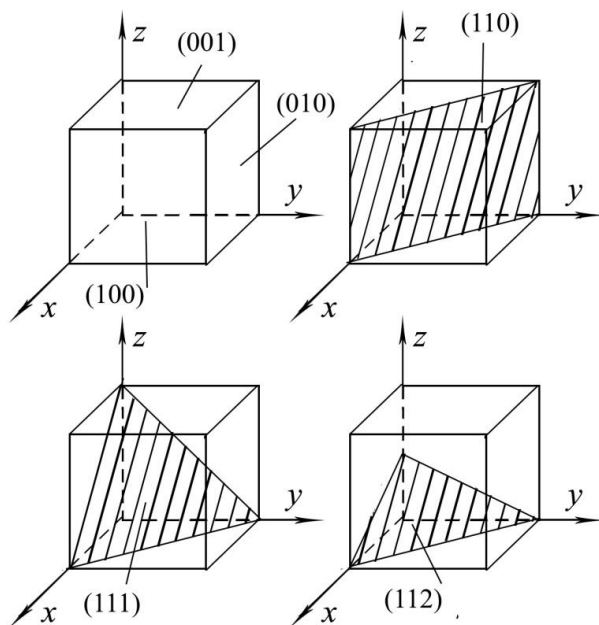


Рисунок 2.6 – Приклади індексації площин у кубічній сингонії

У симетричних кристалах завжди є еквівалентні площини, сукупність яких називають *комплексом* або *сімейством площин* і позначають у фігурних дужках – $\{hkl\}$. Наприклад, сімейство площин $\{100\} = (100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0)$ та $(00\bar{1})$, де знаком «мінус» зверху позначається від'ємне значення відрізків x'_1, y'_1 та z'_1 . Легко показати, що у сімействах $\{110\}$ і $\{111\}$ кубічної сингонії буде відповідно 12 і 8 площин.

Сукупність еквівалентних напрямів називають *сімейством напрямів* і позначають як $\langle uvw \rangle$.

На завершення цього підрозділу необхідно акцентувати увагу на такій обставині. У гексагональній сингонії примітивною коміркою є призма, в якій більше ребро c перпендикулярне до основи у вигляді ромба зі сторонами $a = b$ та кутом між ними $\gamma = 120^\circ$ (на рис. 2.4 г такими ромбами є фігури 216А, 234А і 456А). Три таких комірки утворюють гексагональну призму, яка не є примітивною коміркою. Площину її основи називають базисною площиною. В ній можна провести три осі (наприклад, осі x і y вздовж напрямів 63 і 52 (рис. 2.4 г), а третя вісь u – вздовж 14), а вісь z розмістити перпендикулярно до базисної площини. У системі із чотирма осями краще всього використовувати систему чотирьох кристалографічних індексів. Можна показати (див. цитовану літературу до розділу 2), що четвертий індекс $i = -(h+k)$ або $i = (\overline{h+k})$, а площини у чотиривісній системі координат позначаються символом $(hkil)$ або $(hk.l)$. Четвертий індекс також використовується в ромбоєдричній системі. На прикладі бокових (призматичних) площин гексагональної сингонії можна переконатися, що при

використанні системи трьох індексів цієї площини (100) , (010) , $(\bar{1}10)$, $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ та $(1\bar{1}0)$ формально кристалографічно різні, хоча внаслідок операції симетрії вони повинні бути еквівалентними, в чому можна переконатися, якщо записати їх індексами у чотиривісній системі координат – $(10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$, $(\bar{1}100)$, $(\bar{1}010)$, $(0\bar{1}10)$ та $(1\bar{1}00)$.

2.5 Обернена ґратка та її фізичний зміст

При дослідженні динаміки кристалічної ґратки та кінетичних властивостей кристалів виключно продуктивною виявилась ідея про т. зв. *обернену ґратку*. Це своєрідна математична конструкція (абстракція), яка дозволяє досить просто описувати властивості кристалів, пов'язаних із періодичним розміщенням частинок.

Поняття «обернена ґратка» вводиться у розгляд таким чином. Якщо елементарний паралелепіпед прямої ґратки будується на векторах \vec{a} , \vec{b} і \vec{c} , то відповідні вектори оберненої ґратки визначаються такими рівняннями:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}; \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V};$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V},$$

де V – об'єм паралелепіпеда у прямій ґратці.

Зазначимо, що лише у випадку, коли пряма ґратка прямокутна, напрямки \vec{a}, \vec{b} і \vec{c} та \vec{a}^*, \vec{b}^* і \vec{c}^* збігаються.

Найважливіша властивість оберненої ґратки полягає в тому, що т. зв. вектор $\vec{H}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ оберненої ґратки, який проведений із початку координат у вузол $[[hkl]]$, індекси якого збігаються із індексами площини (hkl) у прямій ґратці, перпендикулярний до цієї площини.

Довжина цього вектора дорівнює $\frac{1}{d_{hkl}}$, де d_{hkl} – міжплощинна відстань у прямій ґраток. Оскільки, згідно закону Бреггів, $\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin \theta}{n\lambda}$

(λ – довжина хвилі; θ і n – кут і порядок відбиття дифракції;

див. підрозділ 3.4), то $\left| \vec{H}^* \right| = \frac{1}{d_{hkl}}$ за $n = 1$. Це свідчить про

те, що точкові рентгенограми або електронोगрами являють собою проекцію вузлів оберненої ґратки, оскільки кожна точка дифракційної картини відповідає відбиттю від певної кристалографічної площини. Враховуючи співвідношення для вектора оберненої ґратки, можна одержати найважливіші співвідношення кристалографії, які мають назву *квадратичних форм*. Для цього запишемо квадрат для

$\left| \vec{H}_{hkl}^* \right|$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left| h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \right|^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^*,$$

де $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ – кути між векторами $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$.

Після заміни $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*$ і γ^* на a, b, c, α, β і γ і використання співвідношень між a, b, c та α, β, γ , ми отримуємо квадратичні форми для різних сингоній:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \text{ – кубічна сингонія;}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ – тетрагональна сингонія;}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ – ромбічна сингонія;}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ – гексагональна сингонія.}$$

Для інших сингоній квадратичні форми мають аналогічний, але більш складний вигляд. Саме ці форми використовуються при практичному визначенні параметрів a, b, c з експериментально виміряних значень d_{hkl} (при відомих h, k і l) та навпаки.

Концепція оберненої ґратки успішно застосовується для вирішення ряду інших задач геометричної кристалографії, зокрема, знаходження кутів між ребрами ґратки та між кристалографічними площинами. Корисно знати, що для примітивної кубічної ґратки оберненою є також проста кубічна, оберненою для гранецентрованої кубічної ґратки є об'ємноцентрована, оберненою для об'ємноцентрованої є гранецентрована кубічна ґратка. Для простої гексагональної оберненою є також проста гексагональна ґратка.

Пряма та обернена ґратки взаємно спряжені. Це означає, що обернена є оберненою до прямої, а остання – оберненою до оберненої ґратки.

РОЗДІЛ 3 ВЗАЄМОДІЯ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З ТВЕРДИМ ТІЛОМ

3.1 Когерентне та некогерентне розсіювання. Розсіювання рентгенівських променів вільним електроном (формула Томсона)

Електромагнітна природа рентгенівського випромінювання дозволяє розглядати його з точки зору хвильової оптики. Будь-яка речовина, що взаємодіє з рентгенівським пучком, випромінює вторинні фотони з довжиною хвилі рівною первинній або досить близькою до неї (це розсіяні промені). Таке розсіювання без зміни первинної довжини хвилі чи енергії є *когерентним*, але, перш ніж його розглянути більш детально, необхідно зазначити про можливість *некогерентного* розсіювання (ефект Комптона). Це явище характерне для жорсткого рентгенівського випромінювання (енергія фотонів від 120 кеВ до 20 МеВ) і полягає в тому, що первинний квант випромінювання, вибиваючи електрон із зовнішньої оболонки атома, втрачає початкову енергію й утворює новий фотон з іншим напрямком руху та меншою енергією. Величина зміни довжини хвилі розсіяного фотона $\Delta\lambda$ залежить від кута розсіювання.

У разі розсіювання без зміни довжини хвилі (релеївське розсіювання) атоми мішені (речовини, яка розсіює) можуть утворювати ансамбль когерентних джерел, що дає змогу спостерігати інтерференцію рентгенівського випромінювання на періодичних структурах. Оскільки міжатомні відстані кристалів (див. розділ 2) близькі до λ рентгенівських променів, то для них реальні кристалічні матеріали є природним аналогом дифракційних ґраток решіток світлової оптики. На явищі когерентного

розсіювання рентгенівських променів і базується структурний аналіз кристалічних матеріалів.

Розгляд взаємодії рентгенівського випромінювання з речовиною потрібно починати із аналізу взаємодії кванта випромінювання у вигляді електромагнітної хвилі (рис. 3.1) з вільним електроном. Це зумовлено тим, що рентгенівські промені розсіюються саме електронами (переважно внутрішніми), тоді як потоки нейтронів – ядрами, а електрони – електромагнітним полем ядра та електронів.

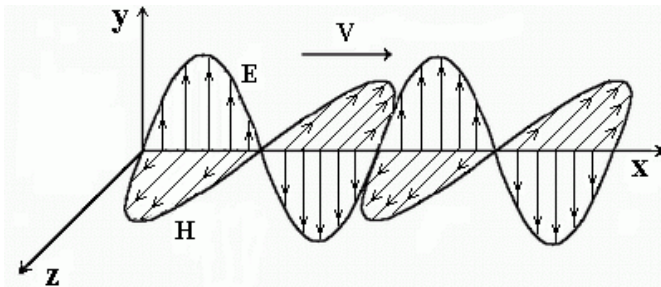


Рисунок 3.1 – Плоска монохроматична та лінійно поляризована електромагнітна хвиля, що поширюється у напрямку x (E і H – вектори напруженості електричного і магнітного полів)

Будь-яка електромагнітна хвиля може бути задана чотирма загальними параметрами: напрямом поширення, довжиною λ , амплітудою E_0 , початковою фазою δ . Напрямок поширення хвилі визначається хвильовим вектором \mathbf{k} , таким, що $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Загалом плоска хвиля у тривимірному просторі, положення точок якого задається радіус-вектором \mathbf{r} , має вигляд $E = E_0 \cdot \cos(kr + \delta)$. Більш прийнятною у ряді випадків є експоненціальна форма: $E = E_0 \cdot e^{i(kr + \delta)}$. В обох варіантах запису відсутній параметр часу, тому що важливий не процес поширення хвилі, а її миттєва картина.

Цього достатньо для аналізу явища дифракції, оскільки утворені інтерференційні картини залежать лише від геометрії хвиль та об'єкта розсіювання і незмінні в часі.

Розсіювання рентгенівських хвиль однією елементарною зарядженою частинкою (наприклад, електроном) у рамках класичної електродинаміки описується як двостадійний процес:

– заряджена частинка речовини під дією змінного електричного поля E набуває коливального руху відповідно до закону механіки:

$$ma = eE, \quad (3.1)$$

де m – маса частинки; e – її заряд; a – прискорення;

– коливальний рух заряду є джерелом вторинних електромагнітних хвиль, що поширюються у всіх напрямках (тобто сферично, симетрично).

Напруженість поля цих хвиль відповідно з законами електродинаміки визначається співвідношенням:

$$E_{em} = \frac{e}{c^2} \frac{a}{R} \cdot \sin \varphi, \quad (3.2)$$

де c – швидкість світла; R – відстань від центру розсіювання до спостерігача, або точки реєстрації; φ – кут між напрямом реєстрації і вектором прискорення електрона a , або напрямом E . Підставляючи a з (3.1) у (3.2), одержуємо:

$$E_{em} = E \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} \cdot \sin \varphi. \quad (3.3)$$

Оскільки інтенсивність рентгенівського випромінювання пропорційна квадрату його амплітуди ($I_0 \sim E_0^2$), то одержаний вираз, означає, що інтенсивність розсіяних хвиль обернено пропорційна m^2 . Саме тому розсіяння рентгенівських хвиль визначається електронами, а не ядрами атомів (маса протона приблизно у 1840 разів більша маси електрона).

Формула (3.3) потребує деякого уточнення та внесення додаткових поправок. Одним із граничних випадків буде умова, коли кут між напрямом поширення первинної хвилі і напрямом реєстрації (позначимо його 2θ) лежить у площині перпендикулярній до площини коливань вектора напруженості первинного пучка \mathbf{E} , зображений на рис. 3.1 (при цьому $\sin\varphi = 1$). В іншому граничному випадку площина кута 2θ збігається з площиною коливань вектора \mathbf{E} , а отже і вектора \mathbf{a} . У цьому разі напруженість вторинної хвилі \mathbf{E}_{em} визначається не повною величиною вектора \mathbf{a} , а лише його складовою перпендикулярною до напрямку розсіяння, тобто величиною $a \cdot \cos 2\theta$. У загальному випадку, коли первинна хвиля не поляризована в якійсь площині, а напруженість поля \mathbf{E} має довільну орієнтацію в площині перпендикулярній до осі x (рис. 3.1), необхідно провести усереднення за всіма можливими напрямками вектора \mathbf{E} . За умов рівномірного розподілу компонент \mathbf{E} між осями y та z ($E_y^2 = E_z^2 = 0,5E_o^2$ або $E_o^2 = 0,5E_y^2 + 0,5E_z^2$) можна одержати вираз, відомий як формула Томсона:

$$(E_{em})^2 = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} E^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}, \quad (3.4)$$

де множник $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ має назву фактора поляризації, або поляризаційного множника Томсона, а $\frac{e^2}{mc^2}$ є константою, яку називають «класичним радіусом електрона» ($2,8 \cdot 10^{-13}$ см), одержаним у класичній механіці в припущенні, що електрони рухаються по колових орбітах зі швидкістю близькою до швидкості світла.

3.2 Розсіювання рентгенівських променів одним атомом. Функція атомного розсіювання

Для атома, який значно менший за довжину хвилі первинного рентгенівського променя, опромінені електрони знаходяться в спільному коливальному русі так, що атом можна розглядати як єдиний розсіювальний елемент з масою Zm і зарядом Ze , де Z – число електронів атома. У такому разі формула (3.4) може бути записана у вигляді

$$I_{am} = I_0 \frac{(Ze)^4}{(Zm)^2 c^4} \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = Z^2 I_{el}, \quad (3.5)$$

де I_{am} і I_{el} – інтенсивності випромінювання при розсіюванні атомом і електроном відповідно.

Проте, у дифракційному аналізі зазвичай використовують випромінювання з довжиною хвилі близькою до діаметрів атомів. При цьому електрони не можуть синфазно розсіювати випромінювання через появу зсуву різниці фаз у хвилях розсіяних електронами, що знаходяться на різновіддалених орбіталях. Таким чином, загальна інтенсивність розсіяної хвилі буде меншою, ніж випливає із (3.5). Для того щоб виразити ефект кооперативного розсіювання на електронах в атомі, використовується кількісний фактор f – функція атомного розсіювання. Фактор f визначається співвідношенням $f^2 = I_{am}/I_{el}$ і ϵ , по суті, відношенням амплітуд випромінювання, розсіяних атомом і одним електроном. Усі електрони атома будуть розсіювати в одній фазі лише при значеннях кута θ , близьких до нуля. Зі зростанням кута θ величина f зменшується, оскільки при цьому постійно збільшується різниця ходу променів, що розсіяні окремими різновіддаленими від ядра електронами. Функція атомного розсіювання прямо залежить від розподілу електронів у атомі. Кожна частина електронної хмари, що оточує ядро,

розсіює випромінювання пропорційно своїй густині. Для атома у стані спокою (без участі у тепловому русі) формула для функції атомного розсіювання має вигляд

$$f = \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin Kr}{Kr} dr = \int_0^{\infty} 4\pi \cdot r^2 \rho(r) \frac{\sin Kr}{Kr} dr, \quad (3.6)$$

де \mathbf{K} – дифракційний вектор або вектор розсіювання, $K=2k \cdot \sin\theta = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$, $\rho(r)$ – густина електронної хмари у точці, де закінчується вектор \mathbf{r} (беручи за одиницю заряд електрона), $U(r) = 4\pi r^2 \cdot \rho(r)$ – сферична функція, що визначає радіальний розподіл густини електричного заряду на відстані r від ядра; $U(r) \cdot dr$ – заряд або кількість електронів у проміжку хмари від r до $r + dr$. Якщо взяти, що цей проміжок має форму сферичного прошарку, то $\int_0^{\infty} U(r) dr = Z$ (докладне до виведення (3.6) дивись у

додатку В).

Таким чином, f являє собою функцію K (або $\sin\theta/\lambda$), тобто залежить лише від величини модуля \mathbf{K} і є сферично-симетричною функцією. Криві атомного розсіювання розраховані для атомів усіх елементів (деякі приклади наведені на рис. 3.2). Спадання f зі зростанням кута розсіювання θ у дійсності є ще більшим, ніж на рис. 3.2, оскільки тепловий рух атомів дає додатковий температурний ефект.

За нульового кута розсіювання (якщо $\theta \rightarrow 0$, то $\frac{\sin Kr}{Kr} \rightarrow 1$; розкриття невизначеності «0/0» за правилом Лопіталя) функція атомного розсіювання f буде дорівнювати просто інтегралу за електронною густиною атома, тобто кількості електронів атома (Z), що й очікувалось, оскільки у напрямі первинного пучка за будь-

якого розміщення електронів додатковий зсув фаз не виникає.

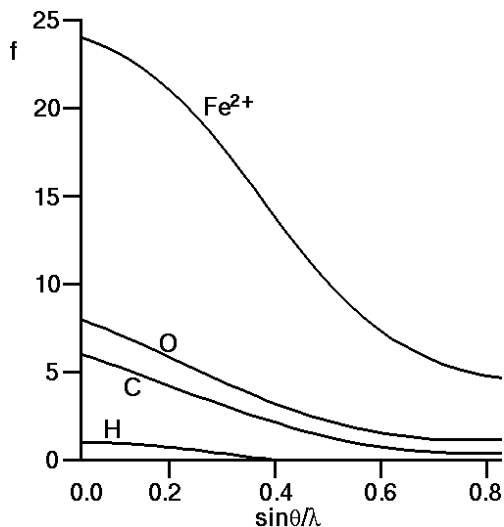


Рисунок 3.2 – Криві атомного розсіювання рентгенівських променів для деяких елементів та іонів

Із урахуванням визначення фактора f формула (3.5) набуває вигляду:

$$I_{am} = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} f^2 = f^2 I_{el}. \quad (3.7)$$

Як бачимо, інтенсивність хвилі, розсіяної атомом (I_{am}), завжди менша сумарної інтенсивності розсіювання всіма його електронами $\sum I_{el}$.

Із характеру залежності (3.6) впливають також такі висновки: основний внесок у розсіювання рентгенівських променів дають внутрішні електрони; відносно малий внесок зовнішніх (валентних) електронів ще зменшується при зростанні кута θ .

3.3 Основні положення кінематичної теорії розсіювання рентгенівських променів

Перехід від формули (3.4) до формули (3.7) із введенням фактора f , або функції атомного розсіювання дозволяє відмовитися від припущення, що електрони одного атома знаходяться в одній геометричній точці. Це лише перший крок до одержання аналітичного співвідношення для інтенсивності рентгенівських променів, що розсіюються реальним полікристалічним матеріалом. Подальший розгляд цього явища буде супроводжуватися введенням додаткових множників інтенсивності, які враховують вплив реальних фізичних факторів.

Спочатку розглянемо геометрію дифракційної картини, враховуючи деякі спрощення:

- первинні рентгенівські хвилі строго паралельні та монохроматичні;
- об'єкт розсіювання має примітивну кристалічну ґратку;
- атоми кристала нерухомі (теплові коливання відсутні);
- поглинання в кристалі відсутнє;
- кристал має ідеальну будову;
- розміри кристала малі порівняно з відстанню до точки спостереження;
- вторинні хвилі не взаємодіють із первинною рентгенівською хвилею.

Зазначені спрощення не вносять змін до геометрії розміщення дифракційних максимумів, але впливають на їх інтенсивність.

Теорія, що не враховує взаємодії між первинним і розсіяним рентгенівським випромінюванням, називається *кінематичною* на відміну від *динамічної* теорії розсіювання, у якій ця взаємодія враховується. Динамічне

розсіювання характерне для досконалих бездефектних кристалів зі значним об'ємом строго періодичних вузлів.

У кінематичній теорії розсіювання зазначається, що кристал складається із малих блоків (лінійні розміри приблизно 100 нм), які повернуті один відносно одного на малі кути (до 5°). При підрахунках інтенсивності розсіювання від одного малого блока складаються амплітуди хвиль (з урахуванням різниці фаз), що розсіяні усіма атомами, після чого інтенсивність визначається як квадрат цієї суми (квадрат модуля амплітуди розсіювання всім блоком). Сумарна інтенсивність від усього кристала дорівнює сумі інтенсивностей розсіювання різними блоками, оскільки повороти та зміщення блоків один до одного нерегулярні. Припускається, що кожен блок у першому наближенні має досконалу будову, тобто усі елементарні комірки повністю ідентичні. Завдяки відносно малим розмірам блоків можна знехтувати взаємодією первинної рентгенівської хвилі з розсіяними хвилями. Кристал, що складається з таких малих, але правильних блоків, називають ідеально-мозаїчним.

Для задач структурного аналізу таке уявлення про кристал є достатнім наближенням. Однак структура реальних кристалів складніша та різноманітніша. Структура блоків (якщо кристал мозаїчний) ніколи не буває повністю правильною. Структурні недосконалості приводять до статистичних зміщень атомів із положень рівноваги і порушують правильність розміщення вузлів у ґратці.

Формування реальних (дефектних) полікристалічних структур може відбуватися як у ході їхнього зародження та росту, так і внаслідок деформаційних процесів. Наприклад, при деформації металів спостерігається подібнення великих кристалів із утворенням менших пружно деформованих блоків. Кожний такий кристал складається із ділянок, які розтягнуто, стиснуто, зігнуто і т. п. Ці ділянки

кристала немов би скріплено «клеєм», яким слугують аморфні або напіваморфні насичені дислокаціями області ґратки. Фізичні властивості такої системи значною мірою залежать від середніх розмірів блоків, кута розорієнтації між ними та величини мікронапружень. У процесі відпалу ці характеристики змінюються, що призводить до змін фізичних властивостей усієї системи. Модель мозаїчного кристала дуже зручна при розгляді причин розширення дифракційних ліній.

Геометрія картин рентгенівської дифракції у всіх згаданих вище випадках недосконалостей не змінюється або майже не змінюється. Головним чином відбувається перерозподіл інтенсивності у оберненому просторі такий, що вузли оберненої ґратки, в яких зосереджена інтенсивність розсіювання, розмиваються, співвідношення інтенсивності у різних місцях змінюється, з'являється дифузне розсіювання між вузлами оберненої ґратки.

3.4 Розсіювання рентгенівських променів площинами та вузловим рядом. Формула Брегів. Умови Лаує. Сфера Евальда

Практично корисною виявилася формалізація процесів розсіювання, коли двовимірні впорядковані вузлові сітки кристала розглядаються подібно площинам дзеркального відбиття в геометричній оптиці (рис. 3.3).

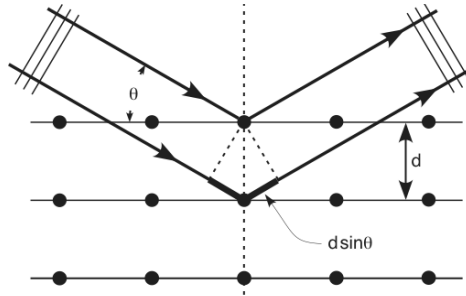


Рисунок 3.3 – До одержання формули Бреггів

Підхід, що не передбачає деталізації центра розсіювання і не розглядає його як елементарну структурну одиницю, застосовано при одержанні рівняння Бреггів. За таких припущень «відбиття» відбувається лише коли розсіяні хвилі знаходяться «в фазі», тобто коли різниця ходу дорівнює цілому числу n довжин хвиль λ :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda . \quad (3.8)$$

Ця формула пов'язує напрям, за яким виникають розсіяні пучки (кут θ), з певною міжплощинною відстанню d_{hkl} у кристалічній ґратці; $n = 1, 2, 3, \dots$ – порядок відбиття. У кристалі можна зазначити багато серій вузлових сіток різного нахилу (з різними індексами hkl), і кожна серія відповідно зі своїм d_{hkl} дасть відбиття різного порядку. Одержання кожного можливого відбиття досягається зміною орієнтації кристала або довжини хвилі λ .

Хоча геометричне обґрунтування формули (3.8) дає правильний і значущий для практичного застосування результат, фізична сутність явища інтерференції як взаємодії вторинних хвиль, що виникають під дією первинного опромінення розсіювальних центрів в усьому об'ємі кристала, тут ігнорується.

Розглянемо розсіювання променів на двох сусідніх точках вузлового ряду кристалічної ґратки, відстань між

якими дорівнює модулю вектора r (рис. 3.4). Одиначні вектори падаючого та дифрагованого променів позначимо як s_0 і s . Тоді різниця ходу сусідніх променів буде дорівнювати

$$\Delta = \vec{r}s - \vec{r}s_0 = r(\cos \alpha - \cos \alpha_0), \quad (3.9)$$

де α_0 і α кути утворені з вектором r первинним та дифрагованим променями відповідно у другій та першій точці вузлового ряду.

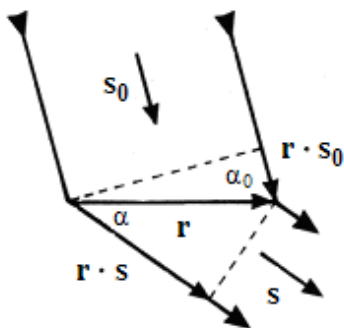


Рисунок 3.4 – Розсіювання рентгенівських променів фрагментом вузлового ряду (до ілюстрації умов Лауе)

Для взаємного підсилення дифрагованого випромінювання необхідно, щоб різниця ходу сусідніх променів дорівнювала цілому числу довжин хвиль ($\Delta = n\lambda$). Умови взаємного підсилення дифрагованого випромінювання для тривимірного періодичного континуума носять назву умов Лауе:

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= n_1 \lambda, \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= n_2 \lambda, \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= n_3 \lambda, \end{aligned} \quad (3.10)$$

де a , b та c – періоди тривимірної кристалічної ґратки, α і α_0 , β і β_0 , γ і γ_0 – кути, утворені первинним та дифрагованим променями з некопланарними рядами точок розсіювання у тривимірному просторі. Якщо умови (3.10) виконуються одночасно, то у відповідних точках простору поширення розсіяних променів виникають вузли підсилення інтенсивності дифрагованого випромінювання – інтерференційні максимуми. У випадках, коли різниця ходу дифрагованих променів дорівнює половині періоду хвилі, або непарному числу напівхвиль ($\Delta = (2n+1)\lambda/2$), відбувається повне погашення розсіяних пучків. У всіх проміжних напрямках буде спостерігатися деяке ненульове розсіювання, інтенсивність якого залежить від числа розсіювальних центрів.

Кожна з умов Лауе (при переході від площини до об'єму) визначає собою конус, поверхня якого утворюється лінією напряму дифрагованого променя s , а віссю служить вузловий ряд розсіювальних центрів (рис. 3.4). Розсіювання на вузловому ряді за різних значень n (за різними напрямками) дає набір коаксіальних конусів (рис. 3.5). У тривимірному просторі розсіювальних центрів утворюються три системи коаксіальних конусів (рис. 3.6). Лише у точках перетину усіх трьох конусів (d) буде спостерігатися виникнення інтерференційних максимумів.

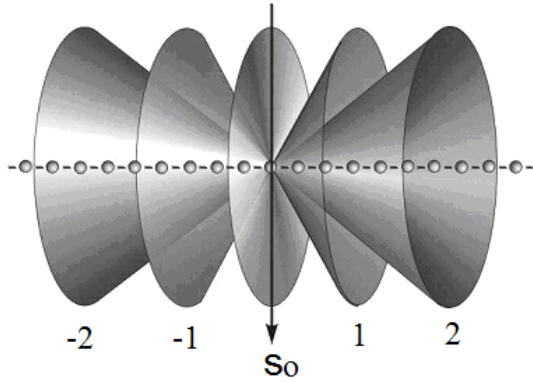


Рисунок 3.5 – Розсіювання рентгенівських променів вузловим рядом центрів з утворенням конусів дифрагованого випромінювання; для спрощення первинний пучок (вектор s_0) вибрано перпендикулярним вузловому ряду; біля кожного конуса зазначене відповідне значення n (порядок відбиття)

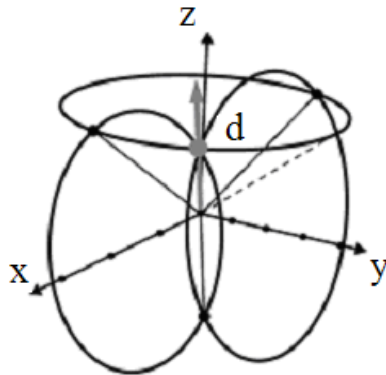


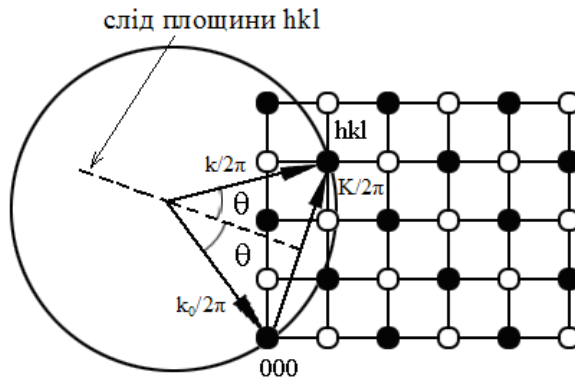
Рисунок 3.6 – Графічна ілюстрація утворення дифракційного максимуму за трьома умовами Лауе

Необхідно зазначити, що умови Лауе не передбачають деталізації центрів розсіювання і розглядають їх як елементарні структурні одиниці, але, на відміну від рівняння Брегів, деталізуються площини «відбиття», замінюючи їх на впорядковані системи розсіювальних центрів.

За своїм фізичним змістом цілі числа n_1, n_2, n_3 в (3.10) дорівнюють різниці ходу променів (вираженій у одиницях довжини хвилі), що розсіяні у дифракційних напрямках сусідніми атомами, розміщеними на осях x, y, z . Разом ці три числа характеризують один з дифракційних напрямів і мають назву індексів дифракційного променя та зазвичай позначаються як h, k, l . Кожний дифракційний промінь характеризується своєю трійкою індексів hkl , що належить множині паралельних площин із індексами Міллера hkl . Можна показати, що записані у скалярній формі умови Лауе цілком еквівалентні рівнянню Брегів.

Класичне релєївське розсіювання рентгенівських променів (без зміни довжини хвилі) відбувається практично лише на зв'язаних електронах атомів. Випромінювання, що розсіяне різними центрами, потрапляє у точку спостереження за межами розсіюючої речовини з різницею фаз, яка залежить від напрямку первинного випромінювання (вектор s_0), напрямку розсіяної хвилі (вектор s), довжини хвилі λ та відстані r_j j -го центра від центра, вибраного за початок координат. Загалом різниця фаз визначається як різниця ходу променів, взята $2\pi/\lambda$ раз. Тод, помноження різниці ходу з виразу (3.9) на $2\pi/\lambda$ дає різницю фаз дифрагованих променів: $\Delta\varphi_j = 2\pi(sr_j - s_0r_j)/\lambda = kr_j - k_0r_j = \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j$, де $\mathbf{k} = 2\pi s/\lambda$ – хвильовий вектор, а $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ – вектор розсіювання або вектор дифракції, про який уже згадувалось при визначенні функції атомного розсіювання (3.6).

На рисунок 3.7 наведена графічна інтерпретація умов виникнення дифракційного максимуму та положення векторів k_0 , k і K відносно площини hkl і дифракційної сфери радіусом $1/\lambda$. Ця сфера (відома під назвою сфери Евальда) дозволяє визначити, яка система площин і в якому порядку відбиття дає інтерференційний максимум для цього випадку просторового співвідношення кристала і падаючої хвилі.



Рисун. 3.7 – Графічна ілюстрація утворення дифракційного максимуму, що пов'язує інтерференцію на реальних площинах hkl з оберненою ґраткою

Кожна точка оберненої ґратки (див. розділ 2), що потрапляє за даних геометричних умов на поверхню сфери Евальда, являє собою належний інтерференційний максимум. А вся у цілому обернена ґратки дає наглядну картину взаємного розміщення усіх можливих інтерференційних максимумів. Дифракційні умови для різних реальних кристалічних площин створюються шляхом «виведення» відповідних їм вузлів оберненої ґратки на поверхню сфери Евальда, що може бути досягнуто за рахунок: а) обертання кристала відносно первинного пучка; б) зміни довжини хвилі опромінення λ ; в) наявності у зразку

великої кількості зерен із хаотичною кристалографічною орієнтацією. Останній випадок практично реалізується у так званому методі порошкової дифракції.

3.5 Розсіювання рентгенівських променів елементарною коміркою

Звичайно об'єкт, на який падає первинний пучок рентгенівських хвиль, складається з великої кількості n розсіювальних центрів. Згідно з прийнятим у хвильовій оптиці принципом суперпозиції, результуюча амплітуда дифрагованого випромінювання у точці спостереження розраховується як арифметична сума комплексних амплітуд сферичних хвиль, що поширюються від розсіювальних атомів, з урахуванням їх фазових зсувів (див. підрозділ 3.1):

$$\sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{i(\vec{K}\vec{r}_j)} = F(\mathbf{K}). \quad (3.11)$$

Величину $F(\mathbf{K})$ називають структурною амплітудою розсіювання, яка у загальному випадку є комплексною величиною; f_j – функція атомного розсіювання (атомний фактор кожного j -го центра), визначена виразом (3.6).

Замість дискретного масиву центрів розсіювання, що знаходяться у положеннях \mathbf{r}_j , можна розглянути розподілену неперервну розсіювальну здатність об'єкта. Рентгенівські промені розсіюються електронами, і тому можна стверджувати, що «розсіювальною матерією» для них служить середня в часі електронна густина об'єкта $\rho(\mathbf{r})$. Будь-яке угруповання атомів довільної конфігурації може бути описане неперервною функцією $\rho(\mathbf{r})$, яка буде мати максимальні значення (піки) в атомах та близькі до нуля значення між ними. Тоді вираз (3.11) – сума за дискретними

розсіювальними центрами f_j – повинна бути замінені інтегруванням по нерозривним значенням функції $\rho(\mathbf{r})$:

$$F(\mathbf{K}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i(\overline{\mathbf{K}}\overline{\mathbf{r}}_j)} dV_r, \quad (3.12)$$

де dV_r – елемент об'єму, в якому відбувається розсіювання.

Це співвідношення задає амплітуду розсіювання як функцію вектора \mathbf{K} , тобто у будь-якому із можливих напрямів, і свідчить про те, що амплітуда розсіяного випромінення є Фур'є-трансформантою електронної густини розсіювальних центрів $\rho(\mathbf{r})$ в об'ємі v . Іншими словами, розподілу розсіювальних центрів з густиною $\rho(\mathbf{r})$ відповідає пакет хвиль, які характеризуються набором векторів \mathbf{K} , і навпаки, $F(\mathbf{K})$ є «образом» у оберненому просторі функції $\rho(\mathbf{r})$, що описує будову об'єкта в реальному просторі. Необхідно відмітити, що густина заряду в точці \mathbf{r} , беручи за одиницю елементарний заряд електрона, буде пропорційною $|\psi(\mathbf{r})|^2$, де $\psi(\mathbf{r})$ – хвильова функція, що визначається рівнянням Шредінгера [1, 2].

Інтеграл (3.12) є інтегралом Фур'є, якому властива оборотність, тобто знаючи функцію $F(\mathbf{K})$ можна розрахувати з неї $\rho(\mathbf{r})$ за допомогою зворотного перетворення Фур'є:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{K}) \cdot e^{-i(\overline{\mathbf{K}}\overline{\mathbf{r}}_j)} dV_k, \quad (3.13)$$

яке записується так само як і пряме перетворення з тією лише відмінністю, що експоненціальна функція має від'ємний знак у показнику; dV_k – елемент об'єму в оберненому просторі. Функції $\rho(\mathbf{r})$ та $F(\mathbf{K})$ є взаємною парою Фур'є-трансформант. Властивість оборотності широко використовується у теорії дифракції, оскільки, як бачимо, вираз (3.13) може бути основою для розв'язання основної задачі дифракційних методів аналізу атомної структури

речовини – встановлення кристалічної будови об'єкта за даними, що одержуються з його дифракційних картин.

Якщо вектор розсіяння \mathbf{K} у оберненому просторі має координати hkl (рис. 3.7), а координати вектора \mathbf{r}_j у реальному просторі x_j , y_j та z_j , то співвідношення (3.12) для структурної амплітуди розсіювання площинами з індексами hkl може бути подано у вигляді

$$F_{hkl}(\mathbf{K}) = \int \rho(r) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} dv_r. \quad (3.14)$$

Множник 2π у показнику експоненти свідчить про те, що взаємне підсилення хвиль розсіяного випромінювання відбувається при значеннях різниці фаз φ , які кратні 2π . Перехід від експоненціальної до тригонометричної форми запису, згідно з формулами Ейлера (а саме, $e^{ix} = \cos x + i \sin x$), дозволяє одержати співвідношення

$$F_{hkl}(\mathbf{K}) = \int \rho(r) \left[\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right] dv_r \quad (3.15)$$

За практичного обчислення значень F_{hkl} більш прийнятним є знаходження суми, а не інтегрування:

$$F_{hkl}(\mathbf{K}) = \sum_{j=1}^n f_j \left[\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]. \quad (3.16)$$

Для розрахунку інтенсивності розсіювання кристалічним об'єктом необхідно помножити амплітуду $F(\mathbf{K})$ на її комплексно спряжену величину $F(\mathbf{K})^*$, що приводить до зникнення уявної одиниці i , оскільки $(a+ib)(a-ib) = a^2 + b^2$ (докладніше дивись додаток Г).

Для кристалів із простою кубічною ґраткою (ПК), коли на кожну елементарну комірку припадає один атом, структурна амплітуда однієї комірки дорівнює

розсіювальній здатності атома, а інтенсивність розсіяних променів у напрямку селективного відбиття для всього кристала буде дорівнювати $N^2 f^2$, де N – кількість комірок. У разі складних ґраток (із базисом) атомний фактор f замінюють структурним фактором $F(\mathbf{K})$ і додавання (або інтегрування за (3.14)) проводиться за всіма атомами, що входять до елементарної комірки з урахуванням їх координат і розсіювальної здатності (дивись додаток Г).

Таким чином, для кристалів із примітивною кубічною ґраткою, формула для інтенсивності розсіяних променів від одного центра (3.7) одержує лише додатковий множник N^2 . А в разі складних ґраток, формула (3.7) з урахуванням структурного множника $|F(\mathbf{K})|^2$ набуває вигляд:

$$I_{hkl} = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \cdot |F_{hkl}(K)|^2. \quad (3.17)$$

У цьому разі $F_{hkl}(\mathbf{K})$ згідно з (3.16) враховує і фактор атомного розсіювання f_j . Якщо записати структурну амплітуду F_{hkl} , підставляючи до виразу (3.16) значення координат вузлів x_j , y_j та z_j , що відповідають різним типам елементарних комірок (ґраток Браве, див. розділ 2), то можна одержати умови загасань (зникнення інтенсивності) для певних hkl , які визначаються симетрією та розміщенням розсіювальних вузлів у цьому типі просторової ґратки. Це явище зумовлене тим, що за певних комбінацій hkl і x_j , y_j та z_j , \sin і \cos в (3.16) можуть набувати нульового значення або взаємно знищуватися при додаванні. Так, для кубічної ОЦК ґратки правилами загасання будуть заборонені дифракційні лінії, сума індексів hkl яких буде непарною ($h+k+l = 2n+1$). Для ГЦК ґратки не будуть спостерігатися лінії, для яких h , k і l – числа різної парності («0» вважається парним числом). Натомість, за всіх парних або непарних hkl для ГЦК ґратки структурна амплітуда F_{hkl} підсилюється в чотири рази порівняно з аналогічною примітивною ґраткою. Таким

чином, перехід від ПК до більш складної елементарної комірки (ОЦК або ГЦК) ні в якому разі не може спричинити появу додаткових дифракційних максимумів, навпаки, деякі головні максимуми, закономірні для ПК можуть зникати через взаємне погашення хвиль, що розсіяні двома суміщеними підгратками. Якщо ж кристалічний матеріал не є хімічно однорідним, тобто підгратки решітки утворені різними елементами з відмінними значеннями факторів атомного розсіювання f , то загасання може бути не повним. Дані про наявність ліній з певними індексами hkl для однорідних кубічних кристалів наведено у табл. 3.1. Описані умови погашення разом із закономірностями взаємного розміщення ліній на рентгенограмах для ПК, ОЦК і ГЦК ґраток кубічної сингонії дозволяють визначити тип ґратки досліджуваного матеріалу та встановити індекси Міллера.

Як відомо, відношення суми квадратів індексів Міллера $(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)/(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)$ утворює ряд дробових або цілих чисел, який є строго відповідним для кожного типу кубічної ґратки, що також використовується при розшифруванні рентгенограм. Докладніше ці питання розглянено в багатьох посібниках і монографіях [3–6], де також наводять практичні приклади застосування описаних прийомів. У випадку тетрагональної та гексагональної сингонії розшифрування рентгенограм є більш ускладненою та потребує використання додаткових довідкових матеріалів.

Таблиця 3.1 – Індеси hkl основних «дозволенних» інтерференційних ліній на рентгенограмах від кубічних кристалів

ПК	ОЦК	ГЦК	Тип алмазу	$h^2+k^2+l^2$
100	–	–	–	1

110	110	–	–	2
111	–	111	111	3
200	200	200	–	4
210	–	–	–	5
211	211	–	–	6
220	220	220	220	8
300, 221	–	–	–	9
310	310	–	–	10

Необхідно зазначити, що з розвитком інструментальної бази і програмного забезпечення сучасних твердотільних досліджень, згадані рутинні прийоми розшифрування втрачають свою актуальність, але їх розгляд залишається важливим як для розуміння алгоритмів комп'ютерних процедур, так і для кращого засвоєння загальних принципів формування дифракційної картини на періодичних структурах із різними ґратками Браве.

3.6 Інтерференційна функція Лауе

Можна показати, що для одновимірної періодичної структури (вузлового ряду тотожних n центрів), амплітуда розсіювання довільного $\eta+1$ -го центра, що виражена через напруженість електричного поля E , має вигляд

$$E_{\eta+1} = \frac{A_{\eta+1}}{R_{\eta+1}} \cdot e^{i(\omega t + kR_{\eta+1})}, \quad (3.18)$$

де $R_{\eta+1}$ – відстань від $\eta+1$ -го центра до точки реєстрації чи спостереження (рис. 3.8), $A_{\eta+1}$ – розсіювальна здатність $\eta+1$ -го центра, t – час, $\omega = 2\pi\nu$, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

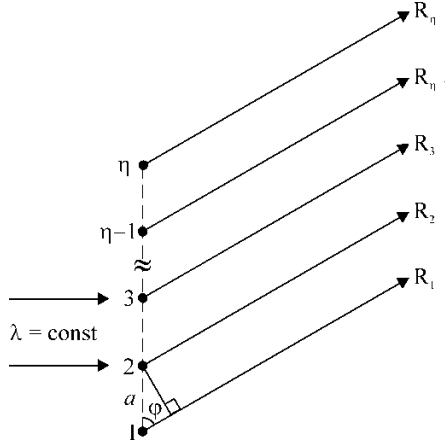


Рисунок 3.8 – Геометрія розсіювання рентгенівських променів одновимірною періодичною структурою

Беручи до уваги, що відстань від кожного центра до точки реєстрації змінюється таким чином, що $R_2 = R_1 - D$, $R_3 = R_1 - 2D$, $R_{\eta+1} = R_1 - \eta D$, де D – різниця ходу променів від двох сусідніх центрів ($D = a \cos \varphi$, рис. 3.8), співвідношення (3.18) можна переписати таким чином

$$E_{\eta+1} = \frac{A_{\eta+1}}{R_{\eta+1}} \cdot e^{i(\omega t + kR_1)} \cdot e^{-ik\eta D}. \quad (3.19)$$

Тоді сумарна амплітуда розсіювання для всього вузлового ряду буде подана як

$$E = \frac{A}{R} \cdot e^{i(\omega t + kR_1)} \cdot \sum_{\eta=0}^{N-1} e^{-ik\eta D}, \quad (3.20)$$

де маємо під знаком \sum суму членів геометричної прогресії вигляду: $1 + p + p^2 + \dots + p^q = \frac{1 - p^{q+1}}{1 - p}$ зі знаменником $p = e^{-ikD}$. Після одержання суми прогресії співвідношення (3.20) набирає вигляду

$$E = \frac{A}{R} \cdot e^{i(\omega t + kR_1)} \cdot \frac{1 - e^{-ikND}}{1 - e^{-ikD}}, \quad (3.21)$$

де N – кількість точок вузлового ряду (те саме, що і n зі зсувом нумерації на одиницю для спрощеного подання суми членів геометричної прогресії).

Вираз для інтенсивності при перемноженні комплексно спряжених амплітуд E і E^* буде мати вигляд

$$I = \frac{A^2}{R^2} \cdot \frac{1 - e^{-ikND}}{1 - e^{-ikD}} \cdot \frac{1 - e^{ikND}}{1 - e^{ikD}}. \quad (3.22)$$

Якщо перехід від експоненціальної до тригонометричної форми запису зробити за схемою.

$$(1 - e^{i\phi}) \cdot (1 - e^{-i\phi}) = 1 - e^{-i\phi} - e^{i\phi} + 1 = 2 - e^{-i\phi} - e^{i\phi} = 2(1 - \cos\phi) = 4 \sin^2 \frac{\phi}{2}$$

,

то сумарна інтенсивність, розсіяна вузловим рядом буде

$$I = \frac{A^2}{R^2} \cdot \frac{\sin^2 \frac{kND}{2}}{\sin^2 \frac{kD}{2}} = \frac{A^2}{R^2} \cdot \frac{\sin^2(N\psi)}{\sin^2\psi}, \quad (3.23)$$

де введена заміна $\psi = \frac{kD}{2}$.

Множник з синусами у чисельнику та знаменнику характеризує розподіл у просторі рентгенівського випромінювання, розсіяного одновимірною періодичною структурою, та носить назву інтерференційної функції або функції Лауе (рис. 3.9). Ця функція є парною ($f(\psi) = f(-\psi)$) періодичною функцією з періодом таким, що дорівнює π .

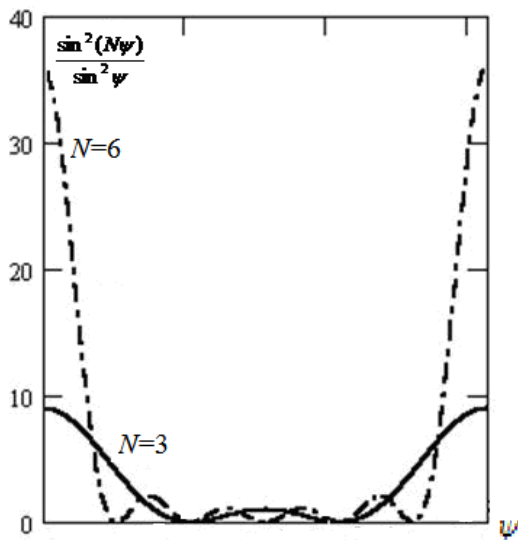


Рисунок 3.9 – Графіки функції вигляду

$$f(\psi) = \frac{\sin^2(N\psi)}{\sin^2 \psi} \text{ при } N = 3 \text{ та } N = 6$$

Для тривимірної періодичної структури, тобто об'ємної системи центрів розсіювання, що утворена з трьох одновимірних вузлових рядів, сумарна інтенсивність розсіювання може бути подана таким чином

$$I = \frac{A^2}{R^2} \cdot \frac{\sin^2(N_1\psi_1)}{\sin^2 \psi_1} \cdot \frac{\sin^2(N_2\psi_2)}{\sin^2 \psi_2} \cdot \frac{\sin^2(N_3\psi_3)}{\sin^2 \psi_3},$$

де N_1, N_2, N_3 – число розсіювальних центрів для кожного одновимірного ряду або у кожному вимірі кристалічного континуума; ψ_1, ψ_2, ψ_3 – половина добутку хвильового вектора і різниці ходу променів від двох сусідніх центрів до точки спостереження для кожного одновимірного ряду:

$$\psi = \frac{kD}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot a \cos \varphi = \frac{\pi a \cos \varphi}{\lambda}. \quad (3.24)$$

Добуток усіх множників із синусами є тривимірною інтерференційною функцією Лауе.

Властивості функцій вигляду $\frac{\sin^2(N\psi)}{\sin^2\psi}$ були детально

вивчені ще під час дослідження багатохвильової інтерференції в оптичному діапазоні. Коли ψ набуває значень πh , де $h = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, інтерференційна функція досягає максимумів, що дорівнюють N^2 (рис. 3.9). Ці максимуми називаються головними. Між сусідніми головними максимумами знаходяться $(N-1)$ нульових значень та $(N-2)$ побічних максимумів. За великих значень N графік функції має дуже інтенсивні максимуми, а побічні максимуми стають значно слабшими від головного.

Якщо записати умови виникнення головних максимумів, скориставшись (3.24): $\psi = \pi h = \frac{\pi a \cos \varphi}{\lambda}$, то буде одержане просте співвідношення, що називається інтерференційним рівнянням: $a \cos \varphi_h = h\lambda$. Добре бачимо, що це рівняння у тривимірному поданні буде еквівалентним умовам Лауе (3.10) та рівнянню Брегів (3.8) для випадку спрощеної геометрії розсіювання, наведеної на рис. 3.8. Таким чином, максимальна інтенсивність розсіяних кристалом рентгенівських променів буде спостерігатись у напрямках, що визначаються трьома умовами вигляду (3.24), або умовами Лауе, тоді як у всіх інших напрямках розсіяне рентгенівське випромінювання значно слабше і становить фон. При цьому інтенсивності дифрагованих пучків будуть пропорційні добутку квадратів від числа центрів розсіювання у трьох вимірах кристала: $N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot N_3^2$. Іншими словами, сумарна інтенсивність дифрагованих пучків буде досить значною при когерентному розсіюванні на кристалі

достатньо великих розмірів. При зменшенні розмірів розсіюючого кристалічного об'єму області інтерференційних максимумів у оберненому просторі розмиваються і збільшуються у трьох вимірах (рис. 3.9). Ця закономірність буде розглядатись у подальшому як основа практичного способу оцінювання розмірів кристалітів (областей когерентного розсіювання) з аналізу ширини (профілю) дифракційних максимумів (підрозділ 4.4).

З урахуванням описаного впливу на інтенсивність дифракційного максимуму розміру області розсіювання, формулу (3.17) для головного максимуму з індексами hkl , необхідно записувати у вигляді

$$I_{hkl} = \frac{I_0}{R^2} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \cdot |F_{hkl}(K)|^2 \cdot (N_1 N_2 N_3)^2. \quad (3.25)$$

РОЗДІЛ 4 ПРАКТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ДИФРАКЦІЇ

4.1 Техніка рентгендифракційного експерименту

Взаємозв'язок між λ , d_{hkl} і θ , відображений рівнянням Брегів (3.8) та умовами Лауе (3.10), дозволяє одержувати інформацію про кристалічну структуру матеріалів, шляхом встановлення відповідності між дифракційним кутом та міжплощинною відстанню за фіксованої довжини хвилі. Тому, як зазначено у розділі 1, для структурних досліджень переважно використовується характеристичне рентгенівське випромінювання із застосуванням відповідних фільтрів для вилучення K_{β} -ліній. Винятком є здавна відомий метод Лауе для дослідження нерухомих монокристалів у поліхроматичному випромінюванні з реєстрацією дифракційної картини на фотоплівку. Використання фіксованого K_{α} випромінювання передбачає послідовне виведення у «відбиваюче» положення різних площин d_{hkl} шляхом обертання кристала відносно первинного пучка. При цьому можлива як одночасна реєстрація усієї картини на фотоплівку, так і послідовний запис рентгенівського спектра за допомогою лічильника, що повертається належним чином відносно зразка. За сталої тенденції відмови від трудомістких процедур фотореєстрації на користь «електронної» (точніше іонізаційної) реєстрації дифракційної картини, домінуючу позицію серед апаратури структурного аналізу посіли рентгенівські дифрактометри. Однак такі переваги фотореєстрації, як одночасність та можливість дослідження нестационарних чи швидкоплинних процесів стимулюють розвиток і впровадження нового покоління дифрактометрів

із використанням вигнутих позиційно-чутливих пропорційних лічильників із широким кутовим діапазоном. Прикладом цього є нове розроблення фірми «PANalitical» – дифрактометр «EMPYREAN» (2010 р.) із багатоканальним твердотільним детектором, який має масив із 65 тис. чутливих елементів.

На сьогодні у вітчизняних лабораторіях рентгенограми досліджуваних об'єктів одержують переважно за допомогою дифрактометрів серії ДРОН (ДРОН-3, ДРОН-4 та ін.) або приладів з фотографічною реєстрацією (установки УРС-2,0, УРС-60 і т.д.). Значна частина активно функціональних приладів ДРОН-3 і ДРОН-4 після різного рівня автоматизацій та модернізацій одержали нові аналітичні можливості і зручності для користувача. Комп'ютерне управління дифрактометром, збереження та попереднє оброблення даних, можливість застосування до них деяких спеціальних програм та інформаційних баз значно підвищують якість результатів та прискорюють їх оброблення. Загалом автоматизовані рентгенівські прилади серії ДРОН за технічними характеристиками мало чим поступаються таким, наприклад, відомим і досить поширеним установкам як дифрактометр Siemens D 5000 (Germany).

На рисунку 4.1 наведено загальну рентгенооптичну схему фокусування за Брегом-Брентано, що найбільш часто використовується при «рутинних» дослідженнях об'єктів на дифрактометрах. При цьому фокус рентгенівської трубки (F) і приймальна щілина детектора (SS) розміщені в точках колової траєкторії гоніометра, в центрі якої знаходиться плоский зразок. Умови реєстрації дифракції («відбиття») виконуються лише для тих кристалічних площин, які паралельні поверхні зразка. Запис повної дифракційної картини здійснюється за синхронного обертання детектора і зразка навколо осі гоніометра (O), причому кутова

швидкість обертання детектора вдвічі більша швидкості обертання зразка («умова $\theta-2\theta$ »). Кванти рентгенівського випромінювання, «відбиті» від зразка, перетворюються блоком детектування на електричні імпульси, що підсилюються і використовуються як інформаційний сигнал для вимірювання та реєстрації швидкості лічення рентгенівських імпульсів. Кутове положення дифракційних відбиттів визначається за оптичною шкалою гоніометра. Для реєстрації дифрактограм у автоматичному режимі з гоніометра на керувальну електроніку надходить сигнал датчика кутових переміщень.

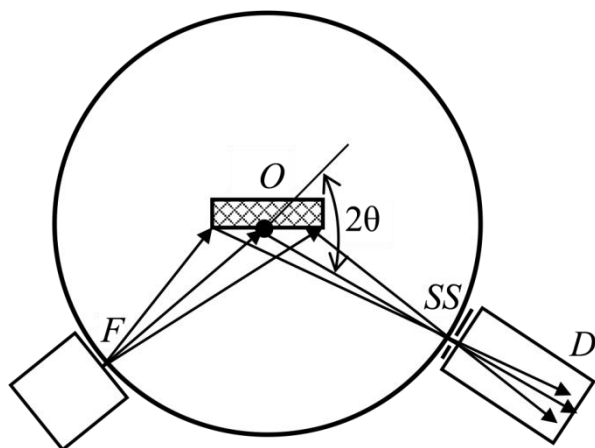


Рисунок 4.1 – Рентгенооптична схема дифракційної зйомки плоского полікристалічного зразка при фокусуванні за Брегом–Брентано

Під час запису дифракційної картини інтенсивність первинного пучка повинна бути стабільною в часі (похибка $\leq 0,5\%$), а схема зйомки – фокусувальною з тим, щоб збільшити інтенсивність у кожній точці реєстрації. Короткочасна (статистична) нестабільність інтенсивності

первинного пучка призводить до статистичних помилок при вимірюванні інтенсивності дифрагованого пучка. Інтенсивність рентгенівських променів, що потрапляють до лічильника, вимірюється швидкістю реєстрування $n = N/t$, де N – число імпульсів, зареєстрованих за час t . Оскільки розподіл імпульсів є випадковим і задовольняє закону Пуассона, то число імпульсів вимірюється з абсолютною похибкою $\sigma_N = \sqrt{N}$, а відносна похибка $\varepsilon_N = \sigma_N / N = 1/\sqrt{N}$. При швидкості реєстрування n ці похибки відповідно будуть дорівнювати $\sigma_n = \sigma_N / t = \sqrt{n/t}$ та $\varepsilon_n = \varepsilon_N = 1/\sqrt{nt}$. Таким чином, чим більша інтенсивність або час накопичування сигналу, тим більша точність вимірювань.

Похибки лічення виникають також через скінченну величину «мертвого» часу. Після реєстрації чергового кванта випромінювання лічильник деякий час τ_m (мертвий час) не може зареєструвати наступний квант. Якщо реєструється $n_{вим}$ імпульсів за 1 секунду, то впродовж часу $n_{вим}\tau_m$ лічильник не працює.

При застосуванні пропорційного та сцинтиляційного лічильників ($\tau_m < 10^{-6}$ с) втрати лічби визначаються мертвим часом електронних схем та усталеністю їх роботи при великих швидкостях реєстрування. Для дифрактометрів серії ДРОН-4 встановлено, що мертвий час електронних схем становить близько 10^{-6} с, тобто похибка реєстрування за інтенсивності (швидкості) $n \leq 10^4$ імпл/с не більші ніж 1 %.

Через скінченний час зарядження і розрядження ємності в інтегрувальному ланцюгу реєстрація інтенсиметром має інерцію, пропорційну постійній часу інтенсиметра RC . У результаті цього дифракційний пік зміщується у бік руху лічильника на величину $\delta_{c\eta} = RC\eta$, де η – кутова швидкість лічильника. Висота дифракційного

піка також зменшується залежно від величини добутку $RC\eta$. Так для $RC\eta \leq 4'$ (2θ) зменшення висоти піка не перевищує 8 %.

Геометричні фактори спотворення дифракційного профілю (ширина щілин, розбіжність і проходження променів у зразок та ін.) беруться до уваги у разі прецизійних досліджень характеристик профілю або положення ліній шляхом введення, так званої, сумарної інструментальної функції (див. підрозділ 4.4). Практично цю функцію визначають зйомкою еталонного (стандартного) зразка, позбавленого фізичних факторів спотворення чи розмиття профілю ліній.

Для одержання точних значень кутів 2θ та максимально можливої світлосили дифрактометр повинен бути ретельно від'юстованим і відрегульованим.

4.2 Фазовий аналіз (якісний і кількісний)

Основним завданням рентгенографічного фазового аналізу є ідентифікація кристалічних фаз, що входять до складу зразка (якісний аналіз), та визначення вмісту чи співвідношення цих фаз (кількісний аналіз).

Кристалічною фазою називають однорідну речовину з певним складом, структурою і, як наслідок, характерним набором рентгенометричних констант. Будь-який природний або штучний об'єкт може бути однофазовим або багатофазовим. Рентгенограма кількох фаз представляє собою суперпозицію їхніх дифракційних картин. Міжплощинні відстані d_{hkl} , що визначаються з кутових положень ліній (2θ), та відносні інтенсивності I_{hkl} цих ліній є своєрідними паспортними характеристиками кожної фази. Неповторність цих ознак, подібна до неповторності відбитків пальців, дає можливість порівнювати одержану

дифракційну картину з даними електронної бібліотеки фаз за допомогою відповідних програмних засобів. Такий підхід до ідентифікації фаз робить необов'язковими процедури визначення міжплощинних відстаней та присвоєння лініям індексів Міллера (hkl). Зазвичай порівнюють кілька (3 або 5) найбільш інтенсивних ліній експериментального зразка з найбільш інтенсивними лініями ймовірних аналогів із бази даних. Досить повною та постійно обновлюваною базою даних є картотека JCPDS, Об'єднаного комітету зі стандартів порошкової дифракції (Міжнародного центру дифракційних даних, ICDD).

Однак користувачу необхідно пам'ятати, що формальний підхід до розв'язання задач фазового аналізу без урахування особливостей досліджуваного матеріалу може призвести до невизначеностей і навіть грубих помилок. Наприклад, наявність текстури у зразку приводить до змін співвідношень інтенсивностей ліній, які характерні для полікристалічного матеріалу з хаотичною орієнтацією кристалічних частинок (див. підрозділ 4.5). Необхідно також взяти до уваги, що у разі двофазових чи багатофазових зразків частина сильних ліній на рентгенограмі може належати одній фазі, а частина – іншій. У такому разі необхідно аналізувати різні комбінації найбільш яскравих ліній із лініями меншої інтенсивності.

Можна вважати, що наявність речовини у зразку досить надійно встановлено, якщо всі інтенсивні та більшість слабких ліній, наведених у довідниковій карточці стандарту, є на рентгенограмі зразка. Якщо частина інтенсивних (і середньої інтенсивності) ліній відсутня, то збіг інших є випадковим. Точність збіжності ліній повинна відповідати відхиленням d не більше $0,02-0,005 \text{ \AA}$ ($< 0,05^\circ 2\theta$ для CuK_α). Після визначення однієї з фаз зразка, її лінії вимикаються з подальшого розгляду, а за іншими проводиться аналогічний пошук. Однак при цьому не

потрібно нехтувати можливим збігом кутових положень різних ліній двох фаз.

Також потрібно зазначити, що довідникові таблиці не містять даних про набори міжплощинних відстаней для кристалічних фаз, які являють собою тверді розчини з широкою областю гомогенності. У такому разі для визначення фази необхідно проідентифікувати рентгенограму, знайти періоди ґратки та порівняти їх із табличними для фаз із граничними концентраціями. Відомості про зміни періодів ґратки у межах області гомогенності можуть міститися у спеціалізованій довідковій літературі.

За наявності додаткової інформації про хімічний склад речовини, на масив ймовірних фаз (придатних за формальними ознаками) можуть бути накладені обмеження («хімічний фільтр»), які у більшості випадків дають однозначну якісну картину фазового складу зразка. Більш детальний опис процедур якісного фазового аналізу із застосуванням програмних засобів та відповідної бази даних буде викладено у підрозділі 4.7.

Важливим питанням є також чутливість якісного фазового аналізу, тобто мінімальна кількість фази, яку можна ідентифікувати у багатофазових композиціях. Ясно, що чутливість визначається співвідношенням інтенсивності найсильнішої лінії на рентгенограмі та інтенсивністю фону. Для зменшення фону, спричиненого суцільним спектром рентгенівської трубки, необхідно вибирати робочу напругу $U = 3-4 U_K$, де U_K – критична напруга збудження К лінії анода трубки (див. підрозділ 1.3).

Наведемо ряд конкретних прикладів чутливості фазового аналізу за рентгенограмами знятих у звичайних умовах.

1. Суміш вольфраму (ОЦК ґратка) з карбідом вольфраму W_2C (гексагональна ґратка). Вольфрам, лінії

якого мають високий фактор повторюваності (до 48), можна виявити при вмісті 0,1–0,2 %; лінії карбиду W_2C із меншими значеннями фактора повторюваності (не більше 24) помітні лише тоді, коли карбиду у суміші не менше ніж 0,3–0,5 %.

2. Суміш вольфраму й міді (механічна). Важкий вольфрам ($z = 74$) дає помітні лінії при вмісті 0,1 %, легша мідь ($z = 29$) – при концентрації 1 %.

3. У сталі можна виявити не менше ніж 10 % цементиту (ромбічна ґратка, дуже низький фактор повторюваності).

4. У міді помітні 0,5 % закису міді Cu_2O з кубічною ґраткою, тоді як оксид CuO з моноклінною ґраткою дає помітні лінії лише при вмісті в десять разів більше.

Якщо лінії фази, яка визначається, розмиті (за наявності мікрODEФОРМАЦІЙ, малих розмірів зерен або якщо ця фаза являє собою нерівноважний твердий розчин), чутливість якісного фазового аналізу різко знижується. Так, з'єднання $CuAl_2$, 2–3 % якого можна легко виявити у відпаленому зразку, непомітне через високу дисперсність у відпущеному за 250 °С сплаві, що містить 5–6 % цього з'єднання; карбід відпущеної сталі (ϵ -карбід), гексагональна ґратка якого характеризується більш високими значеннями множника повторюваності, ніж ромбічна ґратка цементиту, через дуже високу дисперсність не виявляється на дифрактограмах навіть при вмісті 10 %; кобальт, 1 % якого дає помітні лінії на рентгенограмі механічної суміші з карбідом вольфраму, не дає ніяких ліній за 10 % -го вмісту в твердому сплаві, оскільки кобальтова фаза являє собою нерівноважний твердий розчин.

Якісний фазовий аналіз є основою і обов'язковою передумовою для подальшого визначення вмісту фаз або їх співвідношення – кількісного фазового аналізу.

В основі всіх методів кількісного аналізу лежить пропорційна залежність інтенсивності дифракційних ліній

ймовірної чи очікуваної i -ї фази I_{hkl}^i від її об'ємної частки у зразку v_i :

$$I_{hkl}^i = k_{hkl}^i \cdot v_i = \frac{k_{hkl}^i \cdot x_i}{\rho_i \cdot (\mu/\rho)_o}, \quad (4.1)$$

де x_i – масова частка i -ї фази; ρ_i – густина i -ї фази; $(\mu/\rho)_o$ – масовий коефіцієнт ослаблення рентгенівських променів для всього зразка (досліджуваного об'єму); k_{hkl}^i – коефіцієнт пропорційності, який є сталою величиною для кожної hkl лінії i -ї фази за певних експериментальних умов одержання дифракційних даних. Як бачимо, перехід від об'ємної концентрації v_i до масової x_i передбачає наявність інформації про масовий коефіцієнт ослаблення для всього зразка $(\mu/\rho)_o$, який, у свою чергу, залежить від вмісту очікуваної i -ї фази.

Одержання з перших принципів (from first principles) аналітичного виразу для інтенсивності рентгенівських променів, що розсіюються реальним полікристалічним матеріалом не проста задача. Крім внесення до наведених вище формул (наприклад, (3.25)) кількох поправок, які зумовлені станом зразка (температурний множник; множник інтегральної відбивальної здатності кристала, або множник Лоренца; адсорбційний множник та інші), необхідно також враховувати геометричні умови зйомки, з визначенням сумарного θ -залежного кутового множника на доданок до поляризаційного множника Томсона. Детальний опис аналітичних співвідношень для інтенсивності дифракційних ліній наводять у багатьох літературних джерелах, де враховані, між іншим, і різні геометрії зйомки, форма зразка та інше. Беручи до уваги те, що більшість методів кількісного фазового аналізу базуються на визначенні відношень інтенсивностей ліній, зареєстрованих у певних фіксованих умовах, строга необхідність урахування всіх факторів впливу на значення

I_{hkl}^i відпадає. Зазвичай для аналізу використовуються так звані аналітичні лінії, тобто лінії високої інтенсивності, які не перекриваються з лініями інших фаз, що наявні у зразку. Ті випадки, де є необхідність урахування тих чи інших поправок, або їх обґрунтованого нехтування будуть відмічені у подальшому розгляді кількох практичних методів кількісного фазового аналізу.

Метод градууювального графіка полягає у вимірюванні співвідношень інтенсивностей аналітичних ліній належних двом фазам зразка (α і β), у припущенні лінійної залежності

між $\frac{I_{hkl}^\alpha}{I_{h'k'l'}^\beta}$ і відношенням об'ємних концентрацій цих фаз (v_α і v_β):

$$\frac{I_{hkl}^\alpha}{I_{h'k'l'}^\beta} = k_{\alpha/\beta} \cdot \frac{v_\alpha}{1 - v_\alpha}, \quad (4.2)$$

де $k_{\alpha/\beta}$ – коефіцієнт пропорційності, який визначається графічно чи аналітично після зйомки ряду зразків (двох або більше) з відомим співвідношенням об'ємних концентрацій фаз α і β .

Такий графік може бути побудованим і з теоретичних розрахунків відношень інтегральних інтенсивностей відповідних ліній, тобто з перших принципів, якщо відомі структура та склад обох фаз. При експериментальній побудові графіка бажано мати нетекстуровані зразки сумішей чистих фаз з достатньо диспергованими частинками (зернами) близьких розмірів для α і β . У крайньому разі текстура повинна бути однаковою для зразка і еталонів.

Цей метод можна застосовувати і для суміші кількох фаз ($n > 2$), склавши подібні до (4.2) рівняння для відношення інтенсивності аналітичної лінії першої фази до

I_{hkl}^i ліній всіх інших фаз та беручи до уваги, що $\sum_{i=1}^n v_i = 1$.

Метод корундових чисел (Reference Intensity Ratio, RIR), або метод Чанга (Chung) застосовують у разі, коли необхідно швидко оцінити фазовий склад зразка з невисокою, але прийнятною точністю. Довідкова величина RIR (корундове число) дорівнює відношенню інтенсивностей найбільш сильних ліній досліджуваної фази і корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) у суміші, що містить по 50 мас. % компонентів. Розраховані та експериментально перевірені корундові числа з 1979 року заносяться до довідкових карток Об'єднаного комітету стандартів порошкової дифракції (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, пізніше перейменованого у International Centre for Diffraction Data). Синтетичний корунд обрано за внутрішній стандарт як найбільш чистий, стабільний і доступний полікристалічний матеріал.

Якщо всі n фаз зразка ідентифіковані і для них відомі значення RIR, то масова частка фази α розраховується за формулою:

$$x_\alpha = \frac{I_\alpha}{RIR_\alpha \cdot I_\alpha^{rel}} \cdot \left(\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{RIR_i \cdot I_i^{rel}} \right)^{-1}, \quad (4.3)$$

де I_α – експериментально виміряна інтенсивність аналітичної лінії фази α ; I_α^{rel} – відносна інтенсивність цієї ж лінії фази α за базою даних (PDF-2); RIR_α – корундове число α -фази; $I_i, I_i^{rel}; RIR_i$ – відповідні величини для всіх n фаз зразка, враховуючи і фазу α .

Значення інтенсивностей необхідно вимірювати з максимально можливою точністю, тому зазвичай використовують інтегральні інтенсивності ліній. Наявність неідентифікованих або аморфних фаз унеможлиблює

використання цього методу.

Іноді при кількісному фазовому аналізі використовують такі прийоми, як додавання у пробу відомої кількості фази, концентрація якої визначається (метод добавок); чи розбавлення проби в N раз речовиною з відомим μ/ρ , яка не вступає у хімічну взаємодію з досліджуваною сумішшю (метод розбавлення). Відносно прості рівняння для розрахунку концентрації фази, що визначається, можна знайти у відповідній літературі або вивести із загальних міркувань, користуючись пропорційністю відношень інтенсивностей ліній і об'ємних концентрацій фаз, умовою нормування ($v_1 + v_2 + \dots + v_n = 1$), закономірностями зміни μ/ρ суміші фаз при введенні добавок чи розбавленні.

4.3 Методи уточненого визначення параметрів кристалічної ґратки решітки

Точність визначення d_{hkl} безпосередньо залежить від точності експериментального вимірювання кутових положень дифракційних ліній ($2\theta_{hkl}$). Із диференціювання рівняння Брегів (3.8) випливає:

$$\Delta d = \frac{n\lambda}{2} \cdot \frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \cdot \Delta \theta = d \cdot \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta. \quad (4.4)$$

Одержаний вираз свідчить, що похибка розрахунку Δd , по-перше, визначається похибкою $\Delta \theta$, а, по-друге, зменшується при зростанні кута реєстрації пропорційно до $\operatorname{ctg} \theta$ і прямує до нуля за $\theta \rightarrow 90^\circ$. Останній факт означає, що для підвищення точності визначення періодів ґратки кристалічної структури бажано обирати дифракційні лінії з 2θ максимально близьким до 180° . Однак рефлексії, які лежать уже під кутами $2\theta > 80^\circ$, виявляються досить

широкими, що зумовлено геометричними умовами рентгендифракційної зйомки, тому прецизійною вважають область кутів $60^\circ < 2\theta < 85^\circ$. Через неможливість прямого вимірювання значення d при $\theta = 90^\circ$ (рис. 4.1), його шукають шляхом екстраполяції, використовуючи величини d , одержані при менших кутах. Точна екстраполяція при цьому затрудняється нелінійною залежністю d від θ . Тому деякими дослідниками були запропоновані різні функції, що спрямляють таку залежність, дозволяючи одержати найбільш точні значення періодів ґратки (див. нижче).

Точність вимірювання 2θ для реального піка також залежить від способу визначення положення лінії з кінцевою шириною; це може бути положення максимуму, медіани, або ж центра маси (центроїда).

Реєстрація дифракційних ліній за допомогою дифрактометра, порівняно з фотореєстрацією, дозволяє розраховувати з великою точністю положення їх максимумів чи центра маси. За ідеальних умов похибка вимірювання 2θ може бути доведена до $0,001^\circ$, що відповідає похибці у визначенні сталої ґратки $0,0005\text{--}0,0002 \text{ \AA}$.

При прецизійних вимірюваннях необхідно брати до уваги також і систематичні похибки, основними з яких є: (1) зміщення площини зразка від осі гоніометра: зміщення на τ відповідає похибці $\Delta 2\theta = 2\tau \cdot \cos \theta / R$, де R – радіус кола гоніометра; (2) неточна установка нульового положення лічильника ($\Delta d/d \sim \text{ctg} \theta$); (3) проникнення рентгенівських променів у товщу зразка (абсорбційне поглинання). Для всіх перелічених похибок прийнято вважати, що сумарна похибка $\Delta d/d \sim \cos^2 \theta$. Крім того, потрібно пам'ятати, що спектральна дисперсія несиметрично «розтягує» профіль дифракційної лінії: більшою мірою – край зі сторони високих значень θ , меншою – край зі сторони малих θ .

Таким чином, найбільшої точності при визначенні

- періодів ґратки решітки можна досягти керуючись таким:
- використовувати для розрахунків лінії, які лежать у прецизійній області кутів ($60^\circ < 2\theta < 85^\circ$);
 - застосовувати найбільш досконалу техніку, методи зйомки та оброблення рентгенограм для мінімізації похибки $\Delta\theta$;
 - використовувати екстраполяційні методи прецизійного визначення періодів кристалічної ґратки.

Оскільки зі збільшенням кута θ зменшується вплив не лише випадкових, а й систематичних похибок, то за відомої (чи підбраної) екстраполяційної функції типу $\Delta d/d = k \cdot f(\theta)$, екстраполяція до кута $\theta = 90^\circ$ дала б значення періоду ґратки з мінімальною похибкою (для цього зразка і даних апаратних умов зйомки). Найбільш поширеною при зйомці кубічних кристалів є екстраполяція за Бредлі-Джеєм із використанням функції $f(\theta) = k \cdot \cos^2\theta$ (для $\theta \geq 60^\circ$), адже більшість інструментальних похибок пропорційні цій функції. Для кутів θ від 30 до 90° Нельсон і Райлі запропонували більш складну екстраполяційну функцію:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right).$$

Приклад визначення періоду

ґратки за допомогою цієї функції наведено на рис. 4.2.

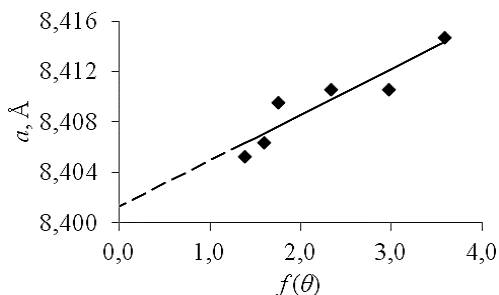


Рисунок 4.2 – Визначення періоду ґратки графічною екстраполяцією з використанням функції Нельсона-Райлі

Функція Нельсона–Райлі також застосовується і для кристалів некубічних систем. Для гексагональної та тетрагональної систем будують два екстраполяційних графіки, окремо для рефлексів типу $(hk0)$ та $(00l)$ з метою роздільного визначення періодів a і c . Якщо ж в інтервалі кутів θ від 30 до 90° (прецизійна область) не вдається знайти достатньо ліній $(hk0)$ і $(00l)$ для визначення обох періодів, то для розрахунку a використовують лінії, в яких індекси h і k значно більші за l , та, навпаки, для c – лінії, в яких індекс l значно більший ніж h і k .

В окремих випадках точність прецизійних вимірювань сталої ґратки може досягати $2 \cdot 10^{-5}$ Å !

4.4 Вплив малого розміру кристалітів (областей когерентного розсіювання) та мікродеформацій ґратки на ширину дифракційних максимумів (субструктурний аналіз)

Як зазначено у підрозділі 3.6, розміри інтерференційних максимумів у оберненому просторі збільшуються при зменшенні кристалічного об'єму, в якому відбувається когерентне розсіювання первинного пучка. Інакше кажучи, якщо розміри блоків (кристалітів) досить малі (< 1500 Å), це призводить до помітного розширення дифракційних ліній на рентгенограмі. Наявність у полікристалічному зразку мікронапружень чи мікродеформацій (тобто, несистемних варіацій періоду ґратки) також викликає розширення дифракційних максимумів. У цьому підрозділі наведено стислий огляд деяких методів визначення розмірів кристалітів (L) та мікродеформацій ґратки (ε) у разі їх роздільної та одночасної наявності у зразках, що є одним із фундаментальних напрямів дослідження субструктурних

характеристик полікристалічних матеріалів.

Фізичний та інструментальний ефекти розширення дифракційних максимумів. Із теорії дифракції рентгенівського випромінювання на кристалах малих розмірів впливає, що ширина дифракційного максимуму обернено пропорційна розміру кристала у напрямі нормалі до площин відбиття. Співвідношення, що зв'язує розширення лінії і зумовлює його малий розмір кристаліта L , називають формулою Селякова–Шеррера:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_m \cdot \cos \theta}, \quad (4.1)$$

де β_m – фізичне розширення лінії (ширина піка на половині висоти або інтегральна ширина), обумовлене малими розмірами кристалітів; K – константа близька до одиниці, що залежить від форми кристалітів.

Мікродоформації, мікростворення чи напруження другого роду характеризуються середньоквадратичною відносною зміною довжини у колоні комірок, яка паралельна напрямку нормалі до відбиваючих площин у кристалі, або середнім значенням модуля відносної мікродоформації $\varepsilon = \langle |\Delta d/d| \rangle$. Неоднорідні зміни міжплощинних відстаней можуть виникати за рахунок хаотичного розподілу дефектів у ґратці, наявності субмеж, двійникових прошарків, дефектів пакування, наприклад, при анізотропному стисканні кристалів у полікристалічному матеріалі. Якщо фізичне розмиття ліній дифракції (β_n), зумовлені лише мікронапруженнями ґратки, для їх кількісного оцінювання використовують формулу

$$\varepsilon = \frac{\beta_n}{4 \cdot \operatorname{tg} \theta}. \quad (4.2)$$

У реальних полікристалічних об'єктах як малі розміри кристалітів, так і неоднорідні мікродоформації ґратки

впливають на профіль кривих розподілу інтенсивності в його дифракційному максимумі, розширюючи його. Геометричні умови рентгенівської зйомки (розміри фокуса рентгенівської трубки та діафрагм, розбіжність первинного пучка, злиття K_{α} -дублета, спектральна ширина лінії) обумовлюють інструментальний ефект, що накладається на фізичне розширення. У зв'язку з цим при визначенні L і ε з аналізу профілю лінії необхідно розв'язати дві задачі: (1) виділення з експериментально зареєстрованого розширення лінії частки, що спричинена фізичними факторами; (2) роздільне визначення внеску у фізичне розширення факторів L і ε . При цьому припускається, що інші фактори, спроможні викликати розширення ліній (наприклад, дефекти пакування), відсутні. Кожний елемент кривої істинного дифракційного профілю, зумовленого фізичним станом матеріалу, розвивається під впливом геометричних умов зйомки за однаковим законом; при цьому формується результуюча крива розподілу інтенсивності (рис. 4.3). Аналітично цей процес описується інтегральним співвідношенням (згорткою):

$$h(x) = f(x) \oplus g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x-y)dy, \quad (4.3)$$

де $h(x)$ – функція розподілу інтенсивності розсіяного випромінювання у межах дифракційного максимуму для досліджуваного зразка (експериментальний розподіл); $g(x)$ – функція розподілу інтенсивності для еталонного (стандартного) зразка, позбавленого фізичних факторів розмиття ліній (інструментальний розподіл); $f(x)$ – функція істинного розширення дифракційної лінії, зумовленого фізичним станом полікристалічного матеріалу; змінні x та u у виразі (4.3) мають розмірність дифракційного кута 2θ .

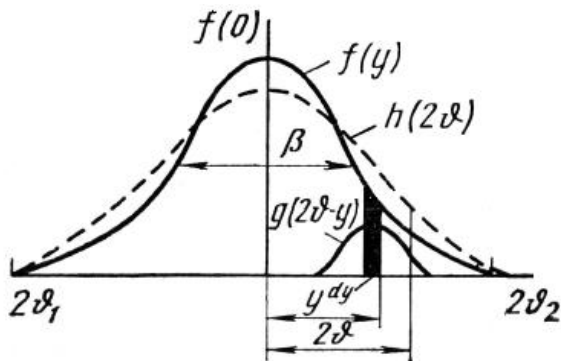


Рисунок 4.3 – Графічна ілюстрація формування результуючої кривої $h(x)$ при розмитті функції фізичного розширення $f(x)$ під дією інструментальної функції $g(x)$

Функція фізичного розширення $f(x)$, у свою чергу, описується згортою функцій розширення від дрібнодисперсності кристалітів $f_m(x)$ та мікродеформацій ґратки $f_n(x)$; і без певних припущень про вид функцій, що входять до згортки, неможливо одержати інформацію про параметри тонкої структури матеріалу. При цьому експериментальна лінія у вигляді потрійної згортки виражається формулою

$$h(x) = g(x) \oplus f_m(x) \oplus f_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(y) f_n(\xi) f_m[x - (y + \xi)] dy d\xi. \quad (4.4)$$

Дифракційний профіль або криву розподілу інтенсивності випромінювання зручно характеризувати інтегральною шириною: відношенням площі, що обмежується цією кривою і фоном, до максимальної ординати. Якщо через B , b і β позначити інтегральну ширину кривих $h(x)$, $g(x)$ і $f(x)$, відповідно, то із рівняння

(4.3) може бути встановлено точне співвідношення між B , b , β та видом функцій $g(x)$ і $f(x)$:

$$B = \frac{b\beta}{\int g(x)f(x)dx}. \quad (4.5)$$

Аналогічним чином може бути встановлено зв'язок між фізичним розширенням β , розширенням від дисперсності блоків β_m і мікродеформацій ґратки β_n та функціями $f_m(x)$ і $f_n(x)$:

$$\beta = \frac{\beta_m\beta_n}{\int f_m(x)f_n(x)dx}. \quad (4.6)$$

Рентгенографічне дослідження субструктурних характеристик полікристалічних матеріалів містить в собі кількісне визначення інтегральної ширини кривих $f_m(x)$ і $f_n(x)$, тобто β_m і β_n .

Методи аналізу розширення дифракційних ліній із одержанням L і ε добре розвинені та широко застосовуються в дослідженнях пластично деформованих полікристалічних матеріалів, процесів розпаду пересичених твердих розчинів, локальних структурних та хімічних перетворень. Звісно, L і ε , які визначаються таким чином, не можна вважати абсолютними, це деякі ефективні значення, що дозволяють оцінювати стан мікроструктури матеріалу. Крім того, за найменших можливих площ перетину рентгенівського пучка, досліджувана область зразка містить безліч структурних елементів та, як полідисперсна система, може характеризуватися певним розподілом субструктурних параметрів або їх середніми значеннями. Важливо підкреслити, що одержувані рентгенодифракційно L не тотожні розмірам кристалічних частин (або «зерен»). Ширина дифракційного профілю чутлива до розміру

областей когерентного розсіювання (блоків мозаїчності), а одна кристалічна частинка може містити кілька таких блоків (субзерен), розділених межами з високою концентрацією дефектів (рис. 4.4).

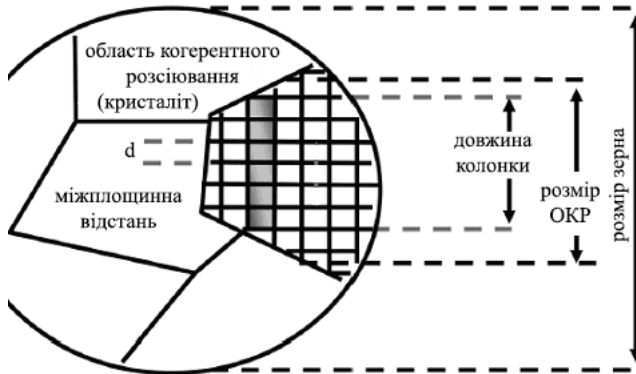


Рисунок 4.4 – Ілюстрація до уявлень про кристаліт (блок когерентного розсіювання) як упорядковану сукупність паралельних колонок елементарних комірок

У наш час для аналізу розширення дифракційних ліній із визначенням L і ε найчастіше часто застосовують гармонічний аналіз (Фур'є-аналіз), методи апроксимації та різноманітні модифікації «методу моментів».

Метод апроксимації. У класичному варіанті методу апроксимації – виділення із загальної інтегральної ширини лінії (B), ширини фізичного розширення (β) – реалізується у припущенні, що істинний та інструментальний профілі описуються функціями Гауса $\exp(-\alpha \cdot x^2)$ або функціями Коші $(1+\alpha \cdot x^2)^{-1}$. У першому випадку з (4.5) випливає, що $B^2 = b^2 + \beta^2$, у другому – що $B = b + \beta$. Щоб унеможливити вплив на розширення ліній від злиття K_α -дублета, ще перед виділенням фізичного розширення виділяють профіль піка $K_{\alpha 1}$ – без перекриванням його піком $K_{\alpha 2}$. Ця процедура як зазвичай, виконується за методом Речингера.

При розділенні факторів фізичного розширення ліній використовується той факт, що дрібнодисперсність кристалів і мікродеформації по різному впливають на розширення вузлів оберненої ґратки або на кутову залежність дифракційного розширення в масштабі рентгенограми. Насправді розширення за рахунок мікродеформацій пропорційні $\operatorname{tg}\theta$ (4.2), тоді як розширення від дрібнодисперсності обернено пропорційні $\cos\theta$ (4.1). Якісне оцінювання ступені впливу факторів дрібнодисперсності та мікронапружень можна здійснити, знаючи лише істинне фізичне розширення для двох ліній досліджуваного матеріалу: β_1 і β_2 . Якщо фізичне розширення спричинене обома факторами (ε і L), то буде виконуватись умова:

$$\cos\theta_1/\cos\theta_2 < \beta_2/\beta_1 < \operatorname{tg}\theta_2/\operatorname{tg}\theta_1. \quad (4.7)$$

Для кількісного визначення впливу обох факторів β_m і β_n на фізичне розширення ліній потрібно встановити апроксимовані функціональні залежності, які найкращим чином збігаються з даними експерименту. Як впливає з виразу (4.6), у граничних випадках, $\beta^2 = \beta_m^2 + \beta_n^2$, якщо обидва профілі описуються функцією Гауса, або $\beta = \beta_m + \beta_n$ – якщо функцією Коші. Тоді розрахунок чисельних значень L і ε виконується за формулами:

$$\beta^2 = \frac{K^2 \lambda^2}{L^2 \cos^2 \theta} + 16\varepsilon^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \theta; \quad (4.8)$$

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} + 4\varepsilon \cdot \operatorname{tg} \theta \quad (4.9)$$

відповідно, де перший доданок кожного виразу – частка фізичного розширення, зумовлена розмірним фактором, другий – частка спричинена мікродеформаціями. Оскільки

невідомих два, і для їх розрахунку потрібна система двох рівнянь, застосування методу можливе за наявності не менше ніж двох дифракційних ліній, відповідних різним порядкам відбиття від однієї кристалографічної площини. Такий методичний підхід дозволяє знайти граничні значення L і ε . За умови апроксимації β_m і β_n не парами функцій Коші або Гауса рівняння (4.6) має проміжні розв'язки, відносно поданих виразами (4.8) і (4.9).

Визначивши фізичне розширення, щонайменше для двох порядків відбиття (β_1 і β_2), значення L і ε можна одержати за допомогою графічного методу Вільямсона-Холла (Williamson-Hull). Вирази (4.8) і (4.9) можна переписати так, що вони наберуть форму лінійної залежності ($y = b+kx$), подання якої на так званому графіку Вільямсона-Холла дасть значення ε з кута нахилу, а L з відрізка, що відсікається на осі абсцис (рис. 4.5):

$$\beta^2 \cdot \cos^2 \theta = \frac{K^2 \lambda^2}{L^2} + 16\varepsilon^2 \cdot \sin^2 \theta,$$

$$\beta \cdot \cos \theta = \frac{K\lambda}{L} + 4\varepsilon \cdot \sin \theta.$$

Вочевидь, у описаному вигляді метод апроксимації має ряд недоліків, і перш за все, це довільність вибору апроксимуючих функцій та ступінчате (постадійне) виділення із загальної інтегральної ширини лінії спочатку фізичного розширення $f(x)$, а потім розділення останнього на розширення від мозаїчності та мікронапружень ґратки.

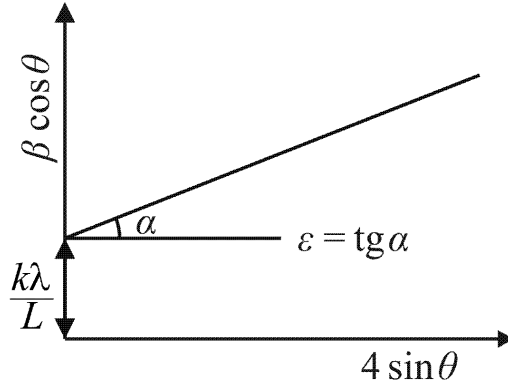


Рисунок 4.5 – Графік Вільямсона-Холла для випадку, якщо профілі фізичного розширення $f(x)$ апроксимуються функцією Коші ($\beta = \beta_m + \beta_n$)

Метод апроксимації з поданням дифракційної лінії потрібною згорткою. Насправді, відомо, що функція розширення від дрібнодисперсності $f_m(x)$ краще описується функцією Коші, тоді як для функції розширення від мікродеформацій $f_n(x)$ більш придатною є функція Гауса; інструментальне розширення $g(x)$, за даними багатьох досліджень, також найкраще описується функцією Гауса. Таким чином, до потрібної згортки, що строго описує розширення рентгенівської лінії (4.4), повинні входити: $g(x)$ і $f_n(x)$ – дві функції Гауса та $f_m(x)$ – функція Коші. Деякими авторами показано, що хоча потрібна згортка і не виражається в загальному вигляді, проте для названих вище апроксимувальних функцій співвідношення між їх інтегральними ширинами та інтегральною шириною експериментальної кривої має вигляд

$$\frac{\beta_m}{B} = 1 - \frac{(\beta_n)^2 + b^2}{B^2}. \quad (4.10)$$

Тоді після підстановки у співвідношення (4.10) значень β_m і β_n із (4.1) і (4.2) для пари ліній, що відповідають двом порядкам відбиття від однієї площини, можна одержати після простих алгебраїчних перетворень рівняння для визначення величин L і ε :

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \frac{kB_1 - cB_2}{k(D_1)^2 - (D_2)^2}; \quad (4.11)$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \frac{c(D_1)^2 B_2 - (D_2)^2 B_1}{16tg^2 \theta_1 (cB_2 - kB_1)}, \quad (4.12)$$

де $k = \frac{tg^2 \theta_2}{tg^2 \theta_1}$; $c = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}$; $D_i = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2}$; а θ_1 і θ_2 – дифракційні кути пари ліній, що аналізуються.

Експериментальна перевірка методу апроксимації з поданням профілю дифракційної лінії $h(x)$ потрійною згорткою (4.4) показала його більш високу точність порівняно з класичним методом апроксимації, що вочевидь зумовлено коректнішим вибором апроксимуючих функцій і уникненням поетадійного виділення спочатку фізичного розширення (β), а потім і двох його складових (β_m і β_n). Трудомісткість цього підходу цілком прийнятна і дозволяє застосовувати його без залучення спеціальних програмних засобів.

Гармонічний аналіз (Фур'є-аналіз). Загальновизнано, що найбільш точним методом («золотим стандартом»), який дозволяє у результаті рентгендифракційного експерименту виділити істинний профіль лінії $f(x)$, а потім роздільно визначити фізичні фактори його розширення L і ε , є метод гармонічного аналізу. Одною з переваг цього методу є виділення кривої фізичного розширення $f(x)$ без будь-яких припущень про вид функцій, які описують профілі ліній. Така процедура виділення носить назву «Метод Стокса» (Stokes). Для знаходження $f(x)$ потрібно розкласти у ряди

Фур'є криві $h(x)$ і $g(x)$, замінивши інтеграли сумою членів цих рядів. Функції розкладаються в інтервалі від $-\alpha/2$ до $\alpha/2$, вибраному так, що за його межами $h(x)$ і $g(x)$ дорівнюють нулю, а у середині інтервалу знаходяться їх центри маси. Тоді виконується рівняння:

$$H(t) = \alpha \cdot F(t)G(t), \quad (4.13)$$

де $H(t)$, $F(t)$ і $G(t)$ – у загальному вигляді комплексні коефіцієнти (трансформанти) розкладання функцій $f(x)$, $h(x)$ і $g(x)$ відповідно; t – індекс підсумовування (ціле число). Таким чином, використовуючи ту властивість Фур'є-перетворень, що трансформанта згортки пропорційна добутку трансформант функцій, які до неї входять, згортка зводиться до добутку. Якщо відділити дійсну та уявну частини, то дійсна частина трансформанти функції $f(x)$, яка описує шуканий істинний профіль (фізичне розширення), розраховується за формулою

$$F_d(t) = \frac{1}{\alpha} \frac{H_d(t)G_d(t) + H_m(t)G_m(t)}{G_d^2(t) + G_m^2(t)}, \quad (4.14)$$

де індекс d відповідає дійсній, а m – уявній частині коефіцієнтів Фур'є.

Уявна частина трансформанти функції $f(x)$ при достатній симетричності функції близька до нуля і в подальшому, зазвичай, не застосовується.

За розрахованими $F(t)$ можна синтезувати функцію $f(x)$ та розрахувати істинне фізичне розширення β , що являє собою інтегральну ширину істинного профілю. Перевагою метода Стокса є також те, що він виключає необхідність виконувати розділення розмитого дублета на $K_{\alpha 1}$ і $K_{\alpha 2}$ складові.

Розділення внесків у фізичне розширення профілю від дрібнодисперсності й мікродеформацій ґрунтується на

використанні співвідношення, подібного до (4.13), яке зв'язує відповідні трансформанти згортки та функцій, що до неї входять:

$$A(n) = A^L(n) \cdot A^\varepsilon(n), \quad (4.15)$$

де $A(n)$, $A^L(n)$ і $A^\varepsilon(n)$ – трансформанти функцій $f(x)$, $f_m(x)$ і $f_n(x)$ відповідно, у теоретичному інтервалі розкладання, який відліковується у масштабі оберненого простору (n – номер коефіцієнта Фур'є або номер гармоніки).

Розбіжність у масштабуванні теоретичного інтервалу, який є фрагментом оберненого простору, що заповнений розмитим інтерференційним максимумом, та експериментального інтервалу, що є ділянкою рентгенограми з відповідною розширеною лінією, викликає необхідність узгодження їх масштабів. У масштабі експериментального інтервалу коефіцієнта $A(n)$ відповідає коефіцієнт $A(t) = \alpha F_d(t)$ (див. 4.14), а при переході від експериментального інтервалу розкладання до теоретичного індекс підсумовування міняється згідно співвідношення:

$$n = \frac{\alpha'}{\alpha} t = \frac{2 \operatorname{tg} \theta_0}{l \alpha} t, \quad (4.16)$$

де $\alpha' = 2 \operatorname{tg} \theta_0 / l$ – теоретичний інтервал розкладання, l – номер вузла оберненої решітки в системі індексування ($00l$), який є по суті порядком відбиття.

За таких умов індекс n (номер коефіцієнта Фур'є у теоретичному інтервалі) прямо пов'язаний з кількістю елементарних комірок кристаліту, що визначає його розмір L ($L = n \cdot a$, де a – розмір комірки).

Прийнята у гармонічному аналізі процедура роздільного визначення факторів фізичного розширення ліній називається методом Уорена-Авербаха (Warren-Averbach method). Метод базується на припущенні, що

величини мікродеформацій за досить малих значень n і l розподілені за нормальним законом (за Гауссом), і тоді для коефіцієнтів $A^\varepsilon(n)$ справедливий вираз

$$A^\varepsilon(n) = \exp(-2\pi^2 l^2 Z_n^2), \quad (4.17)$$

де $Z_n^2 = n^2 \varepsilon^2$ – квадрат відносної зміни довжини колони з n комірок (кристаліт розглядається як сукупність паралельних колон елементарних комірок, рис. 4.4).

Тоді, поєднуючи (4.15) і (4.17) та логарифмуючи маємо:

$$\ln A(n) = \ln A^L(n) - 2\pi^2 l^2 Z_n^2, \quad (4.18)$$

звідки видно, що залежність $\ln A(n)$ від l^2 повинна бути прямолінійною. Для не менш ніж двох відбиттів (значень l) будується лінія, а для кількох значень n складається серія таких ліній. Із кута нахилу кожної прямої можна визначити $2\pi^2 Z_n^2$, а її перетин із віссю ординат дасть $\ln A^L(n)$ для кожного даного n . Із зазначеного бачимо, що $\sqrt{\varepsilon^2} = \sqrt{\frac{Z_n^2}{n^2}}$

може залежати від n . Хід таких залежностей показує ступінь близькодії зміщень у колоні, що моделює кристаліт. Зазвичай результат визначення рівня мікродеформацій за методом Уорена-Авербаха подається за формою $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$.

Середній розмір кристалітів у напрямку нормалі до площин відбивання знаходять з умови:

$$\left. \frac{dA^L(n)}{dn} \right|_{n=0} = -\frac{1}{N}, \quad (4.19)$$

де N – середнє число комірок у колоні, що перпендикулярна до площин дифракції hkl (рис. 4.4), тоді $L = N \cdot a_{hkl}$, де a_{hkl} – розмір комірки у цьому напрямі.

Для визначення L можна знову застосувати графічний метод, який полягає у побудові залежності трансформант $A^L(n)$ (визначених із попереднього графіка) від n , тобто від кількості комірок у колоні (рис. 4.4). Із від'ємної величини початкового нахилу цієї кривої (для досить малих n , але $n \neq 0$) можна знайти середній розмір кристалітів L . За практичного використання цього методу на графіку залежності $A^L(n)$ від n (рис. 4.6) проводять дотичну пряму через точки з малим n , яка відсікає на осі абсцис відрізок такий, що дорівнює N . Значення $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ повинно відповідати кількості комірок N у кристаліті визначеного розміру L .

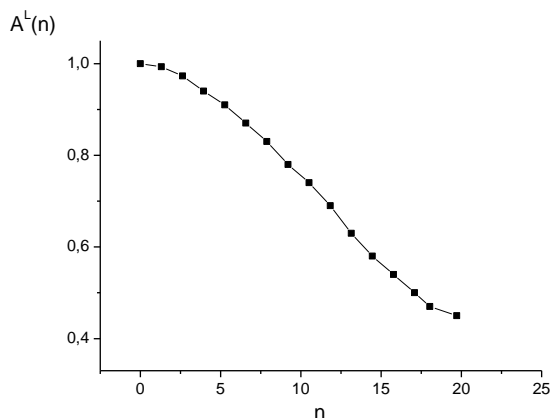


Рисунок 4.6 – Типова експериментальна крива, що використовується у графічному методі Уорена-Авербаха і за характером відповідає одночасній наявності факторів L і ε

Як бачимо, суттєвим джерелом похибок методу Уорена-Авербаха серед інших є процедура графічного визначення N , хоча сучасний розвиток комп'ютерних засобів дозволяє розв'язувати цю задачу аналітично без

застосування графічних побудов, які наведені тут, перш за все, для наглядності.

Отже, для роздільного визначення показників дрібнодисперсності та мікрODEформацій описаними методами необхідно мати більше ніж один порядок відбиття від систем площин, що характеризують певний напрям у кристалі. Неточність у визначенні фону та неминучий обрив лінії профілю може призводити до значних похибок. Тому важливим технічним моментом, особливо для методу гармонічного аналізу є вибір інтервалу для профілів ліній що аналізуються. Перешкодою в цьому може бути часткове перекриття розширених аналітичних ліній із сусідніми.

Необхідно також пам'ятати, що точність гармонічного аналізу обмежена розширенням лінії, що зумовлене її власною спектральною шириною. Аналіз цього ефекту показує, що методом гармонічного аналізу можна визначити розміри кристалітів, що менші ніж 100–150 нм та величини мікрODEформацій, які перевищують $4 \cdot 10^{-4}$.

Відомі методи дослідження субструктури полікристалів шляхом аналізу дифракційного профілю можуть бути позділені на дві групи: (1) модельно-незалежні (які не використовують даних про вигляд функцій, що описують профілі ліній) і (2) модельно-залежні (які потребують визначення вигляду функцій усіх компонентів згортки). Класичним прикладом модельно-незалежних методів є гармонійний аналіз. Однак у разі накладання або часткового перекриття дифракційних піків застосування зазначеного методу викликає серйозні труднощі. Значний прогрес у подоланні цих труднощів може бути досягнений шляхом розкладання перекритих ліній на складові з підбором і підгонкою відповідних функцій. При цьому нової актуальності набуває пошук функцій, що найкращим чином моделюють профіль експериментальної лінії та її інструментальної складової. Цей підхід відкриває

можливість безеталонного аналізу параметрів субструктури полікристалічних систем.

Останнім часом завдяки стрімкому розвитку та поширенню комп'ютерних технологій створені програми, які спираються саме на модельно-залежний підхід при декомпозиції ліній, що перекриваються; визначенні фізичної складової розширення профілю; і, нарешті, обчисленні субструктурних параметрів. Однак велика кількість параметрів, які вибираються користувачем у ході оброблення дифрактограм, не завжди сприяє одержанню коректних результатів, тому застосування даних програм потребує досвіду та високої кваліфікації.

4.5 Текстурний аналіз, кількісні оцінювання переважної орієнтації кристалів, полюсні фігури

У технічному чи природному полікристалічному матеріалі з величезною кількістю кристалів чи зерен кожний окремий кристал характеризується певною орієнтацією. Таку орієнтацію можна відобразити на сфері проєкцій, помістивши зразок у центр сфери та відмітивши орієнтації точками виходу кристалографічних осей на її поверхні. У разі впорядкованої орієнтації кристалів у зразку, розподілення точок виходу нормалей площин на сфері проєкцій буде нерівномірним. Якщо припустити, що орієнтації всіх кристалів збігаються, то нормалі будуть виходити на поверхню сфери лише у певну точку як і у випадку одного кристала.

На практиці поняття «текстура» використовується для позначення переважних кристалографічних орієнтацій вздовж зовнішніх напрямів у полікристалічному матеріалі. Чим більш подібними є орієнтації окремих кристалітів у матеріалі, тим сильніша та чіткіша текстура. Формування

різного роду текстур відбувається за технологічних процесів, враховуючи механічні та термічні, а також можливе при твердінні розплаву та епітаксійному осадженні на орієнтованих підкладках.

Відповідно до симетрії просторового розподілу кристалографічних осей зерен у зразку можна навести такі типи текстур. Аксіальною (необмеженою або осьовою) називається текстура, коли певні осі зерен паралельні деякому зовнішньому напрямку зразка, що зветься аксіальною віссю. Така текстура трапляється у протягнутих дротах, електролітичних осадах, злитках. Більш загальним випадком аксіальної текстури є текстура конусного волокна, коли певні напрями орієнтації зерен утворюють конічну поверхню навколо аксіальної осі. Всі можливі варіанти розміщення зерен у матеріалі з аксіальною текстурою можна представити обертанням одного кристала навколо напрямку $\langle uvw \rangle$, направленого вздовж аксіальної осі.

Обмежена текстура трапляється у листових прокатаних матеріалах та покриттях і характеризується тим, що певні площини або напрями зовнішньої системи координат (наприклад, площина або напрям прокатки металевого листа) збігаються з визначеними площинам зерен $\{hkl\}$. Описуючи таку текстуру наводять індекси площин, які паралельні поверхні листа, та осей, що співпадають з напрямом прокатки, а саме $\{hkl\}$ і $\langle uvw \rangle$. Такий тип текстур може бути багатократним, коли у зразку одночасно наявні кілька видів переважної орієнтації зерен: $\{h_1k_1l_1\}\langle u_1v_1w_1 \rangle$; $\{h_2k_2l_2\}\langle u_2v_2w_2 \rangle$ і т. д.

Проте, при описі текстур за допомогою індексів переважних напрямів і площин, не враховується статистичне розсіяння орієнтацій зерен навколо середніх значень. Найбільш повним є опис текстур з використанням функцій розподілу полюсної та орієнтаційної густини. Нехай сферичними координатами точки на сфері проєкцій

(полюсній фігурі) будуть α і β . Полусна густина $q(\alpha, \beta)$ являє собою величину, пропорційну відноному об'єму зерен $\delta f(\alpha, \beta)$, полюси яких знаходяться у межах малого тілесного кута $\delta\omega$ навколо даної точки:

$$q(\alpha, \beta) = A \frac{\delta f(\alpha, \beta)}{\delta\omega}, \quad (4.20)$$

де A – коефіцієнт, що залежить від вибору одиниць, у яких вимірюється $q(\alpha, \beta)$.

При цьому число досліджених зерен (або проєкцій полюсів) повинні бути достатнім, щоб виконувався закон великих чисел.

Проте лише за функцією $q(\alpha, \beta)$ не можливо знайти розподіл будь-яких координат атомних ґраток кристалічних зерен. Дійсно площину не можна визначити однозначно за її нормаллю, оскільки навколо неї можливі довільні повороти. Тому поняття полюсної густини необхідно доповнити введеною за аналогією орієнтаційною густиною:

$$P(\varepsilon, \eta, \xi) = A \frac{\delta f(\varepsilon, \eta, \xi)}{\delta v}, \quad (4.21)$$

де $\delta f(\varepsilon, \eta, \xi)$ – відносний об'єм зерен, орієнтації яких ε, η і ξ поєднані в межах малого тілесного кута $\delta v = d\varepsilon \cdot d\eta \cdot d\xi$, V – деяка стала.

Конкретне значення ε, η і ξ може бути різним залежно від задачі досліджень (наприклад, кути Ейлера, тобто кути, що приводять систему координат зразка паралельно до системи координат кристала). Між розподілом орієнтаційної та полюсної густини немає універсального зв'язку.

Прямі полюсні фігури (ППФ), які широко застосовуються для кількісного опису текстур, є по суті стереографічними проєкціями нормалей до площин $\{hkl\}$. Для побудови ППФ зйомку текстурованих зразків зазвичай

проводять на дифрактометрі при фокусуванні за Брегом–Брентано з використанням спеціальної текстурної приставки (наприклад, ГП-2 для ДРОН-3, ДРОН-4 та ін.), що дозволяє обертати й одночасно нахилити зразок. Схема такої зйомки наведена на рис. 4.7. При дослідженні обмеженої текстури використовують плоский зразок, у якому площина орієнтування (в разі текстури прокатки – площина прокатки) паралельна поверхні. Площина прокатки є площиною проекції, напрямком прокатки поєднують із вертикальним діаметром (віссю) зразка. Координати будь-якої точки на площині проєкцій можна задати двома кутами: α , що відлічується від центра проєкцій та β , що відлічується від вертикального діаметра проти годинникової стрілки (рис. 4.7). Для аналізу, як і у разі аксіальної текстури, зручніше вибирати відбиття від площин $\{hkl\}$ із малими індексами. Через малий фактор повторюваності (дивись додаток 5) пряма полюсна фігура для таких площин має більш простий вигляд.

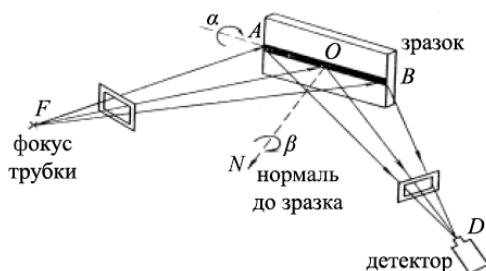


Рисунок 4.7 – Схема зйомки на дифрактометрі, яка використовується для побудови ППФ

Зразок встановлюють вертикально під кутом θ_{hkl} до падаючого пучка, лічильник – під кутом $2\theta_{hkl}$. Під час зйомки джерело і лічильник нерухомі, а положення зразка можна міняти нахилом відносно горизонтальної осі (зміна кута α) і обертанням навколо нормалі до поверхні зразка (зміна кута β). При цьому в стан «відбивання» виводяться

площини $\{hkl\}$, що по-різному орієнтовані відносно площини прокатки.

Полусна густина вважається пропорційною інтенсивності відбивання ($I_{(\alpha, \beta)}$), одержаного від площин орієнтованих певним чином. У початковий момент зйомки у відбиваючому стані перебувають площини $\{hkl\}$, які паралельні площині прокатки. Вимірюючи інтенсивність за такого положення зразка, визначають полюсну густину в центрі площини проєкцій. Для визначення полюсної густини в точці з координатами α , β проводять зйомку зразка, нахилоного на кут α відносно початкового положення та повернутого на кут β навколо нормалі N (рис. 4.7). Щоб одержати всю полюсну фігуру, необхідно провести зйомки, змінюючи положення зразка за кутом α від 0 до 90° та за кутом β від 0 до 360° . Зазвичай кут α змінюють дискретно і проводять реєстрацію кривої $I_{(\beta)}$ при ряді послідовних $\alpha = \text{const}$. Значення $I_{(\alpha, \beta)}$ або $I_{\text{зр}(\alpha, \beta)}/I_{\text{ет}(\alpha, \beta)}$ наносять на полярну сітку, центр якої збігається з проєкцією нормалі до площини прокатки, а вертикальний діаметр – із напрямком прокатки. Через точки з близькою інтенсивністю проводять ізолінії, окреслюючи на полюсній фігурі області згущення нормалей. Приклади ППФ наведені на рис. 4.8.

При нахилі зразка під час зйомки його площина виходить із фокусувального положення. Дефокусування призводить до зменшення інтенсивності, що реєструється детектором. Щоб ввести поправку на дефокусування, у тих самих умовах знімають «безтекстурний» зразок (еталон) і обчислюють для кожної точки з координатами α і β відношення $I_{\text{зр}(\alpha, \beta)}/I_{\text{ет}(\alpha, \beta)}$. При зйомці «на відбиття» через конструкційні особливості тримача зразків і значне дефокусування вдається одержати лише тільки центральну частину полюсної фігури до $\alpha = 75^\circ$.

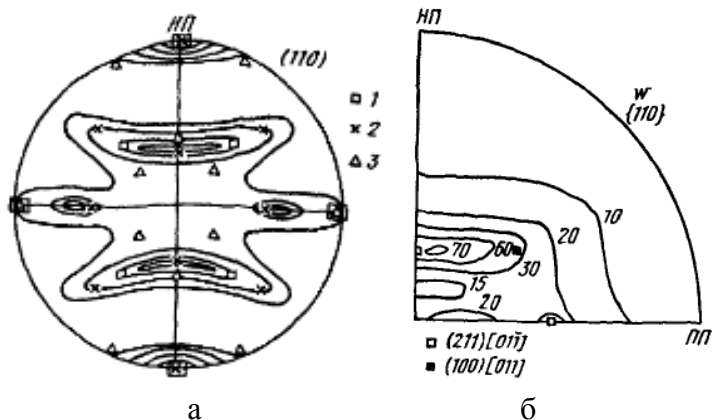


Рисунок 4.8 – ППФ (110) для холоднокатаного α -заліза з позначеними на ній орієнтаціями: 1 – $\{100\}\langle 110\rangle$; 2 – $\{112\}\langle 110\rangle$; 3 – $\{111\}\langle 112\rangle$ (а) та частина кількісної ППФ $\{110\}$ прокатаного вольфраму (б); НП – напрям прокатки; ПП – поперек прокатки

Периферійні сектори ППФ можна побудувати, знімаючи тонкий зразок (товщина $\leq 1/(2\mu)$, μ – лінійний коефіцієнт ослаблення променів) «на просвіт». Одержані дані суміщають («зшивають») після визначення співвідношення інтенсивностей, виміряних за обома схемами для одних і тих самих значень α і β .

Для визначення орієнтувань проводять суміщення побудованої полюсної фігури зі стандартними проекціями кристала (сітками Закса) тієї самої кристалічної системи. Обертанням полюсної фігури навколо її центра домагаються збігу максимумів на ППФ із полюсами на сітці, що мають індекси площин, для яких побудована фігура. Так, наприклад, якщо аналізують ППФ, побудовану для відбиття (200), то за стандартним проекціям шукають суміщення максимумів полюсної густини з виходами нормалей до сімейств площин $\{100\}$. Якщо на будь-якій стандартній

проекції одержано збіг, то за індексами стандартної сітки визначають індекси площини, що збігаються з площиною проекції $\{h_1k_1l_1\}$, а індекси осі текстури – за індексами напрямку $\langle u_1v_1w_1 \rangle$, з яким збігається напрямок $\beta = 0$ полюсної фігури. У разі багатокомпонентної текстури процедуру повторюють до того часу, поки всі основні максимуми полюсної фігури не будуть описані певними орієнтаціями $\{h_ik_i\} \langle u_iv_iw_i \rangle$. Порівнюючи (з урахуванням розсіювання) висоти текстурних максимумів, що належать різним орієнтаціям, можна оцінити частку зерен тієї чи іншої орієнтації.

Недоліком ППФ є те, що всі орієнтації зерен, які розрізняються лише поворотом навколо нормалі до площин відбиття $\{hkl\}$, дають на стереографічній проекції одну і ту саму точку. Дійсно, для того щоб відбулося «відбиття» рентгенівських променів від площин $\{hkl\}$ достатньо виконання рівняння Брегів, але не має значення кут повороту площини навколо нормалі. До того ж визначення орієнтування кристалів потребує спеціального аналізу ППФ, який у випадку розсіяних багатокомпонентних текстур є досить складним, а результат часто неоднозначним.

На противагу ППФ, де встановлюється розподіл полюсної густини відносно системи координат, що пов'язана зі зразком (зовнішньої системи), розглядаються зворотні полюсні фігури (ЗПФ), які ілюструють розподіл зовнішніх осей зразка щодо внутрішніх осей кристалічної ґратки. ЗПФ являє собою стереографічну проекцію, на якій кожному кристалографічному напрямку приписано ймовірність збігу з зовнішніми координатами. ЗПФ будується в межах стандартного трикутника, утвореного трьома головними напрямками на стандартній проекції кристала. Для кубічної сингонії це напрями $[001]$, $[011]$ і $[111]$, для тетрагональної – $[001]$, $[100]$ і $[110]$ і т. д. Біля полюсів на стандартному трикутнику проставляють

відповідні їм значення полюсної густини, що визначаються як частка нормалей до площин $\{hkl\}$, орієнтованих певним чином у зразку (перпендикулярно до його поверхні) від загального числа нормалей цих самих площин. Приклад ЗПФ зразка листової сталі наведено на рис. 4.9. З рисунка видно, що найбільшу ймовірність збігу з нормаллю до площини листа має кристалографічний напрям $[111]$ (ОЦК Fe). Така текстура, коли для кубічних кристалів осі $\langle 111 \rangle$ орієнтовані перпендикулярно до поверхні листа, а площини $\{111\}$ лежать у площині листа, є найбільш сприятливою для штампування і глибокої витяжки й одержала умовну назву «куб на куті». У такому разі листові сталі легко витягуються у площині листа, а деформація за його товщиною майже відсутня.

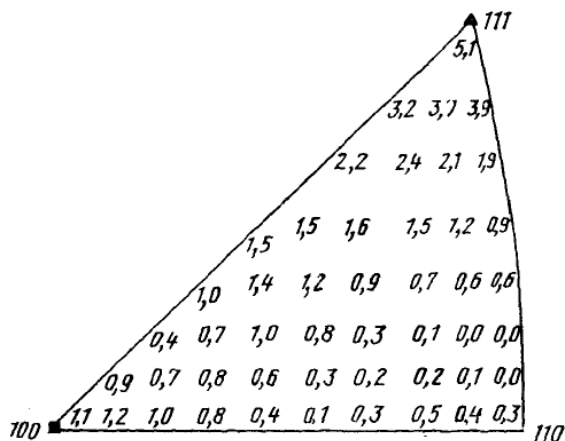


Рисунок 4.9 – ЗПФ маловуглецевої листової сталі для глибокої витяжки

Одним із способів побудови ОПФ є визначення інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній при зйомці на дифрактометрі в звичайній геометрії з фокусуванням за Брегом-Брентано. У цьому разі

реєструються відбиття від площин, що паралельні поверхні зразка. Зазвичай одержують дві дифрактограми, від текстурованого та нетекстурованого (еталонного) зразка, для визначення інтенсивностей відповідних ліній, $I_{zp(hkl)}$ та $I_{et(hkl)}$. Еталонним зразком може бути дрібнодисперсний порошок того самого матеріалу за умови умові хаотичної орієнтації частинок порошку у кюветі для дифракційної зйомки. Інтегральні інтенсивності лінії hkl текстурованого та еталонного зразків будуть дорівнювати $I_{zp(hkl)} = K_t \cdot P_{hkl} \cdot M_{hkl}$ та $I_{et(hkl)} = K_0 \cdot P_0 \cdot M_{hkl}$, відповідно, де K_t і K_0 – коефіцієнти пропорційності, які визначаються множниками інтенсивності (див., наприклад, (3.25)) та умовами експерименту; P_{hkl} – полюсна густина (густина нормалей до площин $\{hkl\}$ для текстурованого зразка); P_0 – те саме для нетекстурованого зразка; M_{hkl} – фактор повторюваності лінії hkl . Тоді можна записати $I_{zp(hkl)}/I_{et(hkl)} = K_t \cdot P_{hkl}/K_0 \cdot P_0 = K F_{t,hkl}$, де $F_{t,hkl}$ – коефіцієнт який показує у скільки разів ймовірність збіжності нормалі до поверхні зразка з нормаллю до площин $\{hkl\}$ у текстурованому зразку більша, ніж у нетекстурованому (еталонному) зразку. Відношення K_t/K_0 можна виключити підсумовуванням відношення $I_{zp(hkl)}/I_{et(hkl)}$ за всіма зареєстрованими рефlekсами n , беручи до уваги, що $P_0 = 1$:

$$\sum_n \frac{I_{zp(hkl)}}{I_{em(hkl)}} = K \sum_n P_{hkl}. \text{ Тоді } F_{t,hkl} = \frac{(I_{zp(hkl)}/I_{em(hkl)}) \cdot \sum_n P_{hkl}}{\sum_n (I_{zp(hkl)}/I_{em(hkl)})}. \text{ Якщо}$$

вважати справедливим нормування $1/n \cdot \sum P_{hkl} = 1$, то одержуємо формулу

$$F_{t,hkl} = \frac{(I_{zp(hkl)}/I_{em(hkl)}) \cdot n}{\sum_n (I_{zp(hkl)}/I_{em(hkl)})}.$$

Такий спосіб оцінювання текстури (за методом Харріса) має деякі обмеження. По-перше, застосоване

нормування приписує однакову вагу усім відбиттям n ; по-друге, кількість ліній, що аналізуються, повинна бути досить великою ($n \rightarrow \infty$). Обидва обмеження більшою мірою стосуються кристалів високої симетрії. Зазвичай одержаною формулою користуються для кристалів нижчих і середніх сингоній, на рентгенограмі яких наявна велика кількість ліній.

Для металів із кубічною ґраткою доцільніше проводити розрахунок за формулою

$$F_{t,hkl} = \frac{(I_{zp(hkl)} / I_{em(hkl)}) \cdot \sum_n M_{hkl}}{\sum_n M_{hkl} (I_{zp(hkl)} / I_{em(hkl)})}, \quad \text{де } M_{hkl} \text{ – фактор}$$

повторюваності лінії hkl (див. додаток 5).

Одержані за наведеними формулами значення $F_{t,hkl}$ наносять на стандартний стереографічний трикутник (рис. 4.9) близько до полюсів з відповідними індексами hkl . Максимальне значення $F_{t,hkl}$ свідчить про переважну орієнтацію нормалі до даної площини hkl паралельно з нормаллю до поверхні досліджуваного зразка.

4.6 Аналіз поверхневих шарів

У багатьох випадках (наприклад, багат шарові тонкі плівки, модифікований поверхневий шар, покриття і тому подібне) необхідно проаналізувати кристалічну будову приповерхневих шарів зразка. Однак за стандартних умов рентгенодифракційний аналіз надає структурну інформацію в усередненому вигляді, причому не лише за опроміненою площею поверхні зразка, а й за певним об'ємом, що визначається ефективною глибиною проникнення випромінювання.

Для дослідження шарів з товщиною, меншою за інформативну глибину рентгенівського випромінювання,

застосовується метод сковзного пучка. Відмінність цього метода від симетричної геометрії фокусування за Брегом–Брентано полягає у встановленні фіксованого кута падіння (сковзання) рентгенівських променів α , що приводить до зменшення глибини їх проникнення у зразок. Технічно це досягається шляхом відключення обертання шкали θ дифрактометра, тобто тримача зразка.

Схема фокусування за методом сковзного пучка наведена на рис. 4.10. Рентгенівські промені 2, що виходять із трубки 1, падають під певним кутом сковзання α на поверхню зразка 3 та після дифрагування реєструються детектором 4, який обертається зі звичайною кутовою швидкістю за кутом 2θ . Глибина зондування приповерхневих шарів зразка може бути зменшена шляхом зменшення кута α .

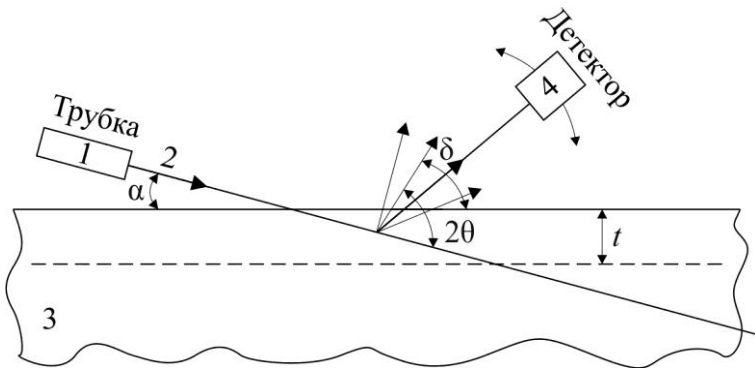


Рисунок 4.10 – Схема фокусування за методом сковзного пучка

Рентгенодифракційні дослідження зразка таким методом дозволяють одержувати інформацію про його фазовий склад, структуру та стан приповерхневого шару середньої товщини $t = d_{10}$, тобто за такої глибини проникнення, за якої інтенсивність рентгенівського пучка

зменшується в 10 разів. У цілому для більшості металів і сплавів геометрія сквозного пучка дозволяє зменшити глибину збору рентгенодифракційної інформації від мікронного до нанометрового діапазону.

Оскільки при застосуванні методу сквозного пучка відбувається порушення фокусування за Брегомом–Брентано, то для зменшення негативних наслідків від геометричного розширення пучка можна застосовувати щілини Солера, які обмежують його горизонтальне уширення. Однак такий підхід призводить до падіння інтенсивності сигналу. Необхідно також відмітити, що несиметрична геометрія зйомки веде до того, що при скануванні детектора за кутом 2θ , змінюється кут між нормаллю до відбиваючих площин та нормаллю до поверхні зразка. Це, в свою чергу, накладає певні обмеження на можливості дослідження текстури і субструктури поверхневих шарів.

Для покращання кутової роздільної здатності дифрактограми, одержаної за малих кутів сквозання, можна застосовувати монокристал, розміщений перед детектором. Така схема ходу рентгенівських променів наведена на рисунку 4.11.

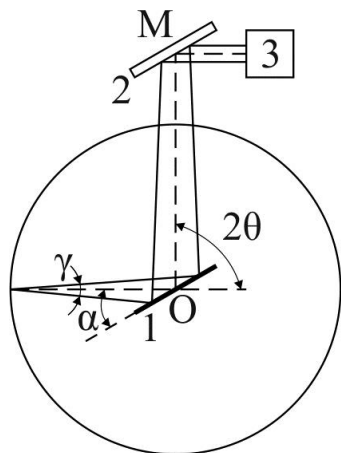


Рисунок 4.11 – Оптична схема методу сквозного пучка із застосуванням кристала-аналізатора: 1 – зразок; 2 – кристал-аналізатор; 3 – детектор

Кристал-аналізатор, наприклад, монокристал кварцу, жорстко кріпиться на кронштейні, де знаходиться детектор, і встановлюється таким чином, що при виході кронштейна на напрям дифрагованого променя кристал опиняється під власним брегівським кутом до цього напрямку. При цьому весь дифрагований промінь, незалежно від його ширини (тобто ступеня розфокусування), потрапляє в детектор, оскільки вікно останнього повністю відкрите. При незначному зсуві (повороті) детектора разом із кристалом-аналізатором останній виходить із відбиваючого положення і дифрагований промінь більше не реєструється. Це дозволяє одержати дуже мале інструментальне розширення дифракційних ліній великої інтенсивності при реєстрації широких (розфокусованих) променів. Геометричне розширення, в основному, визначається горизонтальною розбіжністю первинного пучка.

Як джерела рентгенівських променів зазвичай застосовують трубки з вузьким фокусом (0,4 мм).

4.7 Програмне забезпечення для рентгенодифракційного аналізу

4.7.1 Основні програмні пакети

До часів загальної комп'ютеризації реєстрація дифрактограм здійснювалася на стрічку самописця, яка являла собою масштабнo-координатний креслярський папір (так звану «міліметрівку»). Перший етап ідентифікації фаз складався з визначення позицій піків, які перераховувалися з дифракційних кутів 2θ у міжплощинну відстань за допомогою закону Брегів, та їх інтенсивностей. Після цього

дослідник порівнював одержані дані з інформацією у літературних джерелах, в якій містилися відомості про вже досліджені фази, зокрема міжплощинні відстані та інтенсивності основних піків. Згодом цю інформацію почали групувати у спеціальних довідниках та картотеках. Найпоширенішою з них є картотека PDF (Powder Diffraction File), яка стала де-факто стандартом при дослідженні фазового складу зразків. Приклад картки з цієї картотеки наведено на рисунку 4.12. У разі багатофазових зразків такий процес ідентифікації з урахуванням невідомого елементного складу значно ускладнюється.

Програмні пакети оброблення рентгенодифракційних даних перш за все призначені для якісного фазового аналізу зразка, тобто встановленню того, які саме фази входять до його складу. З плином часу їх функціонал розширювався. Була додана можливість кількісного фазового аналізу декількома методами, зокрема корундових чисел (Reference Intensity Ratio, Chung) та Рітвельда (Rietveld). З'явилися спеціалізовані програми, серед яких окреме місце займають продукти для повнопрофільного аналізу (наприклад, FullProf, GSAS, MAUD, PowderCell), суть роботи яких полягає в якомога кращій підгонці теоретичної дифрактограми до експериментальної, що дозволяє набагато точніше описати кристалічну структуру та кількісний склад зразка.

Основними універсальними програмними пакетами на цей час є DIFFRAC.SUITE (Bruker), HighScore Plus (PANalytical), Jade (Materials Data), Match! (Crystal Impact), Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems).

①	5-628																				
	d	2.82	1.99	1.63	3.26	Na Cl						(Halite)		★							
	I/I_1	100	55	15	13	Sodium Chloride															
⑤	Rad. CuK α_1 , λ	1.5405			Filter Ni	Dia.	d A	I/I_1	hkl	d A	I/I_1	hkl									
	Cut off	I/I_1			Diffractometer I/I cor.		3.258	13	111												
	Ref.	Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)					2.821	100	200												
							1.994	55	220												
							1.701	2	311												
⑥	Sys. Cubic				S.G. Fm3m (225)		1.628	15	222												
	a_0	5.6402	b_0	c_0	A	C	1.410	6	400												
	α	β	γ	Z	4	Dx	2.164														
	Ref. Ibid.						1.294	1	331												
							1.261	11	420												
⑦	$e\alpha$	$n\omega\beta$ 1.542			$e\gamma$	Si gn	1.1515	7	422												
	2 ν	D	mp		Color Colorless		1.0855	1	511												
	Ref. Ibid.						0.9969	2	440												
							0.9533	1	531												
	An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid.						0.9401	3	600												
⑧	X-ray pattern at 26°C						0.8917	4	620												
	Merck Index, 8th Ed., p. 956						0.8601	1	533												
	Halite-galena-periclase group.						0.8503	3	622												
							0.8141	2	444												

Рисунок 4.12 – Приклад картки з картотеки PDF:

- 1 – номер картки; 2 – три найбільш інтенсивних піки;
- 3 – перший пік, що реєструється; 4 – хімічна формула та назва фази; 5 – параметри зйомки зразка;
- 6 – кристалографічні дані; 7 – інші дані, зокрема оптичні; 8 – інформація щодо зразка; 9 – дифракційні дані

Досить поширеним на сьогодні серед користувачів є програмний пакет підтримки експерименту DifWin-1 (ТОО «Еталон-ПТЦ»), який забезпечує процедури реєстрації дифрактограм та попереднього оброблення дифракційних даних (розділення $K\alpha_1$ і $K\alpha_2$ компонент профілю дублетної $K\alpha$ лінії, редагування та визначення параметрів піків тощо).

Стандартна процедура оброблення дифрактограм полягає в згладжуванні дифрактограми, видаленні фону, знаходженні і виділенні піків та пошуку відповідностей у базі даних за заданими критеріями.

У цьому посібнику детально описано програму Crystallographica Search-Match через простоту та зручність її застосування.

4.7.2 Бази даних порошкових еталонів

На цей час найбільш поширеною та повною базою даних порошкових еталонів є Powder Diffraction File (PDF) від International Centre for Diffraction Data (ICDD). База даних PDF поширюється у декількох версіях, основними з яких є PDF-2 та PDF-4. Відмінності між ними полягають перш за все в наявності в PDF-4 інформації електронної дифракції та про координати атомів. Останнє дозволяє виконувати повнопрофільний аналіз та обчислювати концентрації фаз, що входять до складу зразка, методом Рітвельда. Крім зазначеної інформації, у базі містяться й інші відомості про фази: параметри комірки, симетрія, фізичні властивості, літературні посилання і таке інше. Кожному запису (картці) PDF присвоюється номер, що складається з двох частин – двозначної та чотиризначної.

Крім цієї бази досить поширеними є Inorganic Crystal Structure Database (ICSD від FIZ Karlsruhe-Leibniz Institute for Information Infrastructure) та Crystallography Open Database (COD від Vilnius University). Обидві бази даних містять інформацію про координати атомів, однак остання, на відміну від PDF та ICSD, знаходиться у вільному доступі за адресою <http://www.crystallography.net/cod/>. Також її можна завантажити разом із пробною версією програми Match! за адресою <http://crystalimpact.com/match/download.htm>.

4.7.3 Огляд Crystallographica Search-Match

Crystallographica Search-Match (CSM) – програмний пакет, призначений для рентгенодифракційного аналізу фазового складу зразків. Аналіз виконується шляхом пошуку відповідностей експериментальних даних з інформацією про фази, що міститься в базі даних

порошкових еталонів PDF. Крім PDF програма дозволяє працювати з базою даних еталонів, створеною користувачем.

CSM виконує вилучення записів бази даних, які відповідають заданим логічним критеріям, а також дозволяє проводити віднімання фону, пошук піків і видалення $K\alpha_2$ -складової. Після завершення оброблення одержані результати можуть бути подані у вигляді звіту з високоякісними зображеннями та подальшим виведенням на друк або у програму Microsoft Word.

Необхідно зауважити, що програма як і метод, насамперед, розрахована на роботу зі зразками (бажано, порошковими), що містять кристалічні фази, однак сучасний рівень розвитку методик дозволяє певною мірою ідентифікувати й аморфні фази.

Пошук відповідностей. Основне призначення CSM – пошук відповідностей експериментальної інформації з записами бази даних. Вхідними даними можуть бути як безпосередньо дифрактограма, так і таблиця положень та інтенсивностей основних піків. У другому випадку програма може відразу розпочати пошук відповідностей, минаючи етап виділення піків. Найбільш оптимальним варіантом роботи є перший, оскільки в цьому разі для пошуку відповідностей використовується як рентгенодифракційний профіль, так і інформація за виділеними піками.

По завершенні пошуку користувачу надається список передбачуваних (Candidate) фаз, вміст яких найбільш імовірний у досліджуваному зразку. Якщо користувач вважає, що певна фаза з цього списку дійсно наявна у зразку, то він може підтвердити її наявність (Match), після цього CSM створює новий список фаз, використовуючи дані за не ідентифікованими піками.

У програмі наявна єдина кнопка Search-Match для автоматичного оброблення даних. Віднімання фону, пошук піків і видалення Ca_2 -складової проводяться автоматично у разі потреби.

Пошук піків. До складу CSM входить потужний інструмент для виділення піків із вихідних даних. Цей інструмент надає список піків, який вмикає їх положення, ширину і висоту. Кожному знайденому піку відповідає певна ступінь достовірності (Confidence) його виділення. Користувач, у свою чергу, може налаштувати загальний довірчий поріг (Threshold), а також вмикати або вимикати окремі піки для пошуку відповідностей.

Результати роботи програми можуть бути збережені у вигляді спеціальних файлів із розширенням «csm», які мають параметри пошуку відповідностей, списки передбачуваних і підтверджених фаз і так далі, тобто всю інформацію, необхідну для поновлення подальшого аналізу зразка, крім файлів бази даних.

Під час запуску програми створюється новий порожній документ. Різні елементи інтерфейсу користувача містять:

1. «Панель управління» в лівій частині вікна документа, яка складається з чотирьох розділів або сторінок: «Пошук відповідностей» (Search-Match), «Список піків» (Peak List), «Вилучені картки» (Card Retrieval) і «Звіт»). Перехід між розділами відбувається натисканням на відповідну вкладку у верхній частині вікна.

2. Панель «Графічних даних» у правій частині вікна документа, яка призначена для відображення дифрактограми зразка, виділених піків і теоретичного профілю, розрахованого на основі інформації з бази даних за підтвердженими фазами.

3. Рядок меню, що містить елементи для відображення діалогових вікон налаштування та виконання розрахунків.

4. Різні панелі інструментів, які дублюють пункти меню, що використовуються найчастіше.

5. Рядок поточного стану в нижній частині вікна документа.

Розміри «Панелі управління» і «Графічних даних» можуть бути змінені за допомогою переміщення вертикальної смуги, що їх розділяє.

4.7.4 Практичні аспекти роботи у CSM

У цьому розділі наведена практична інструкція оброблення рентгенодифракційних даних, одержаних від багатозафазового зразка.

1. У меню File вибрати New. *Відкриває новий документ CSM.*

2. У меню Graph вибрати Read Data. У вікні зазначити розміщення файла дифрактограми. *Завантажує рентгенодифракційний профіль у область «Графічних даних» для підвищення зручності подальшої роботи.*

3. У меню File вибрати Import – Profile Data. У вікні зазначити розміщення файла дифрактограми. *Завантажує рентгендифракційний профіль для проведення фазового аналізу.*

4. Якщо відомий приблизний елементний склад зразка або які-небудь дані про його властивості й структуру, необхідно встановити відповідні критерії вибірки (обмеження) карток із бази даних. Для цього в меню Settings необхідно вибрати Restrictions. *Встановлює критерії вибірки карток із бази даних.*

5. У меню Search-Match вибрати Settings. У діалоговому вікні встановити прапорець Apply Restrictions. *Враховує*

обмеження, що накладені на вилучення карток із бази даних, під час пошуку відповідностей.

6. Провести пошук відповідностей, для цього в меню Search-Match вибрати Search-Match. Виконує видалення фону і $K\alpha_2$ -складової, виділення піків і пошук відповідностей у базі даних. Перевірка коректності побудови кривої фону і виділення піків описана нижче.

7. Вибрати в області Candidate Materials «Панелі управління» найбільш імовірну фазу. Якщо фаза відповідає елементному складу і дифрактограмі зразка, натиснути на неї правою кнопкою миші й вибрати Match Material. Якщо на дифрактограмі залишилися піки зразка, що не перекриваються піками фаз, необхідно повторити зазначену вище операцію. Відбувається якісний аналіз фазового складу зразка.

8. Після завершення якісного фазового аналізу можна оцінити концентрацію (Concentration) наявних у зразку фаз за умови наявності в картках підтверджених фаз корундових чисел (I/I_{Corundum}). Для цього необхідно в області Matched Materials «Панелі управління» натиснути правою кнопкою «миші» на підтверджених фазах і вибрати Analyse Match. Виконується кількісний аналіз фазового складу зразків.

Щоб перевірити коректність побудови кривої фону, в меню Graph необхідно встановити прапорець Plot Background. Після цього в області «Графічних даних» відображається крива фону у вигляді червоної лінії з реперними точками, положення яких можна змінювати вручну. Для цього необхідно підвести до точки курсор і, натиснувши ліву кнопку миші, перемістити її.

Якщо на дифрактограмі відсутні або наявні зайві виділені піки, то необхідно внести відповідні коригування.

Це можна зробити як безпосередньо в області «Графічних даних», так і за допомогою меню Peak List.

У першому випадку необхідно навести курсор миші на виділений пік, поданий у вигляді вертикальної лінії синього кольору, і натиснути праву кнопку миші. В меню можна вибрати такі пункти:

- Select – вибрати зазначений пік у таблиці піків;
- Normal – використовувати пік при пошуку відповідностей, якщо ступінь достовірності його виділення вище загального довірчого порогу;
- Included – використовувати пік під час пошуку відповідностей незалежно від ступеня достовірності його виділення;
- Excluded – не використовувати пік під час пошуку відповідностей;
- Delete – видалити пік із таблиці піків;
- Edit – редагувати параметри піка.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Зиман З. З. Введение в рентгенографию. Рентгеновские лучи и их взаимодействие с веществом / З. З. Зиман, А. Ф. Сиренко. – Харьков : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2013. – 472 с.
2. Кармазін В. В. Курс загальної фізики: навч. посіб. для вищ. навч. закл./ В. В. Кармазін, В. В. Семенець. – Київ : Кондор, 2009. – 786 с.
3. Дэвис Д. А. Волны, атомы и твердые тела. /пер. с англ; под ред. Е. Л. Винецкого. – Київ : Наукова думка, 1981. – 284 с.
4. Пинес Б. Я. Лекции по структурному анализу / Б. Я. Пинес.- Харьков : Изд-во ХГУ, 1967.– 476 с.
5. Зиман З. З. Основи структурної кристалографії / З. З. Зиман.– Харків : Вид-во ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2008. – 212 с.
6. Бадіян Є. Ю. Практична кристалографія / Є. Ю. Бадіян. – Харків : Вид-во ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2010. – 144 с.
7. Лискович О.Б. Кристалографія / О .Б. Лискович. – Львів : Вид-во ЛДУ, 1978. – 95 с.
8. Проценко І. Ю. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів : навчальний посібник / А. М. Черноус, С. І. Проценко / За загальною редакцією проф. І. Ю. Проценка. – Суми : Вид-во СумДУ, 2007.– 264 с.
9. Уманский Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. – Москва : Металлургия, 1982. – 632 с.
10. Довідкова інформація щодо взаємодії рентгенівського випромінювання з речовиною – http://henke.lbl.gov/optical_constants/.

Додаток А
(обов'язковий)

1. Довжини хвиль найбільш інтенсивних ліній (K_{α} , $K_{\alpha 1}$; K_{β} , $K_{\beta 1}$; L_{α} , $L_{\alpha 1}$)* характеристичного рентгенівського випромінювання ряду хімічних елементів та відповідні їм енергії фотонів.

Елемент	Лінія	Довжина хвилі, λ , Å	Енергія рентгенівського фотона, E , кеВ
5B	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	67,600	0,183
6C	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	44,700	0,277
7N	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	31,600	0,392
8O	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	23,620	0,525
9F	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	18,320	0,677
10Ne	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	14,650	0,846
	K_{β} , $K_{\beta 1}$	14,450	0,858
11Na	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	11,908	1,041
	K_{β} , $K_{\beta 1}$	11,573	1,071
12Mg	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	9,892	1,253
	K_{β} , $K_{\beta 1}$	9,558	1,297
13Al	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	8,339	1,487
	K_{β} , $K_{\beta 1}$	7,960	1,558
14Si	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	7,125	1,74
	K_{β} , $K_{\beta 1}$	6,753	1,84
15P	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	6,154	2,02
	K_{β} , $K_{\beta 1}$	5,804	2,14
16S	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	5,372	2,31
	K_{β} , $K_{\beta 1}$	5,032	2,46
17Cl	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	4,728	2,62
	K_{β} , $K_{\beta 1}$	4,403	2,82
18Ar	K_{α} , $K_{\alpha 1}$	4,192	2,96

	K _β , K _{β1}	3,886	3,19
Продовження додатка А			
19K	K _α , K _{α1}	3,741	3,31
	K _β , K _{β1}	3,454	3,59
20Ca	L _α , L _{α1}	36,390	0,341
	K _α , K _{α1}	3,358	3,692
	K _β , K _{β1}	3,090	4,012
21Sc	L _α , L _{α1}	31,390	0,395
	K _α , K _{α1}	3,031	4,090
	K _β , K _{β1}	2,780	4,460
22Ti	L _α , L _{α1}	27,450	0,452
	K _α , K _{α1}	2,748	4,512
	K _β , K _{β1}	2,514	4,932
23V	L _α , L _{α1}	24,310	0,510
	K _α , K _{α1}	2,503	4,953
	K _β , K _{β1}	2,284	5,428
24Cr	L _α , L _{α1}	21,710	0,572
	K _α , K _{α1}	2,290	5,414
	K _β , K _{β1}	2,085	5,946
25Mn	L _α , L _{α1}	19,490	0,637
	K _α , K _{α1}	2,102	5,898
	K _β , K _{β1}	1,910	6,491
26Fe	L _α , L _{α1}	17,602	0,704
	K _α , K _{α1}	1,936	6,404
	K _β , K _{β1}	1,757	7,056
27Co	L _α , L _{α1}	16,000	0,775
	K _α , K _{α1}	1,789	6,930
	K _β , K _{β1}	1,621	7,648
28Ni	L _α , L _{α1}	14,595	0,849
	K _α , K _{α1}	1,658	7,478
	K _β , K _{β1}	1,500	8,265
29Cu	L _α , L _{α1}	13,357	0,928
	K _α , K _{α1}	1,541	8,045

	K _β , K _{β1}	1,392	8,907
Продовження додатка А			
30Zn	L _α , L _{α1}	12,282	1,009
	K _α , K _{α1}	1,435	8,640
	K _β , K _{β1}	1,295	9,574
31Ga	L _α , L _{α1}	11,313	1,096
	K _α , K _{α1}	1,340	9,252
	K _β , K _{β1}	1,208	10,263
32Ge	L _α , L _{α1}	10,456	1,186
	K _α , K _{α1}	1,254	9,887
	K _β , K _{β1}	1,129	10,981
33As	L _α , L _{α1}	9,671	1,282
	K _α , K _{α1}	1,176	10,543
	K _β , K _{β1}	1,057	11,729
34Se	L _α , L _{α1}	8,990	1,379
	K _α , K _{α1}	1,105	11,220
	K _β , K _{β1}	0,992	12,498
35Br	L _α , L _{α1}	8,375	1,480
	K _α , K _{α1}	1,040	11,921
	K _β , K _{β1}	0,933	13,288
36Kr	L _α , L _{α1}	7,804	1,589
	K _α , K _{α1}	0,980	12,651
	K _β , K _{β1}	0,879	14,105
37Rb	L _α , L _{α1}	7,325	1,694
	K _α , K _{α1}	0,926	13,389
	K _β , K _{β1}	0,829	14,961
38Sr	L _α , L _{α1}	6,863	1,806
	K _α , K _{α1}	0,875	14,169
	K _β , K _{β1}	0,783	15,836
39Y	L _α , L _{α1}	6,448	1,923
	K _α , K _{α1}	0,829	14,958
	K _β , K _{β1}	0,741	16,738
40Zr	L _α , L _{α1}	6,070	2,043

	$K_{\alpha}, K_{\alpha 1}$	0,786	15,775
	$K_{\beta}, K_{\beta 1}$	0,702	17,668
41Nb	$L_{\alpha}, L_{\alpha 1}$	5,724	2,166
	$K_{\alpha}, K_{\alpha 1}$	0,746	16,615
	$K_{\beta}, K_{\beta 1}$	0,666	18,623
42Mo	$L_{\alpha}, L_{\alpha 1}$	5,406	2,293
	$K_{\alpha}, K_{\alpha 1}$	0,709	17,479
	$K_{\beta}, K_{\beta 1}$	0,632	19,608
43Tc	$L_{\alpha}, L_{\alpha 1}$	5,115	2,424
	$K_{\alpha}, K_{\alpha 1}$	0,675	18,367
	$K_{\beta}, K_{\beta 1}$	0,601	20,619

* цифрові дані наведено з точністю, за якої лінії K_{α} і $K_{\alpha 1}$ не розрізняються, цього цілком достатньо для використання у практичній рентгенівській спектроскопії; більш деталізований приклад наведено у таблиці 1.1

Додаток Б
(обов'язковий)

Основні радіаційні величини та їх одиниці

Фізична величина	Одиниця та її назва		Співвідношен. між одиницями
	несистем.	СІ	
<i>Активність нукліда радіоактивного джерела</i>	Кюрі (Ci, Ки)	Беккерель (Bq, Бк)	1 Бк = $2,7 \times 10^{-11}$ Ки 1 Ки = $3,7 \times 10^{10}$ Бк
<i>Експозиційна доза опромінення</i>	Рентген (R, Р)	Кулон на кг (C/kg, Кл/кг)	1 К/кг = 3876 Р 1 Р = $2,58 \times 10^4$ Кл/кг
<i>Потужність експозиційної дози</i>	Рентген за 1 с (R/s, Р/с)	Ампер на кг (A/Kg, А/кг)	1 А/кг = 3876 Р/с 1 Р/с = $2,58 \times 10^{-4}$ А/кг
<i>Поглинена доза опромінення</i>	Рад (rad, рад)	Грей (Gy, Гр)	1 Гр = 100 рад 1 рад = 0,01 Гр
<i>Потужність поглиненої дози</i>	Рад за 1 с (rad/s, рад/с)	Грей за 1 с (Gy/s, Гр/с)	1 Гр/с = 100 рад/с 1 рад/с = 0,01 Гр/с
<i>Інтегральна доза випромінювання</i>	рад·грам (rad·g, рад·г)	Джоуль (J, Дж)*	1 Дж = 10^5 рад·г 1 рад·г = 10^{-5} Дж
<i>Еквівалентна доза опромінення</i>	Бер (rem, бер)	Зіверт (Sv, Зв)**	1 Зв = 100 бер 1 бер = 0,01 Зв
<i>Потужність еквівалентної дози</i>	Бер за 1 с (rem/s, бэр/с)	Зіверт за 1 с (Sv/s, Зв/с)	1 Зв/с = 100 бер/с 1 бер/с = 0,01 Зв/с

* Оскільки 1 Гр, є 1 Джоуль на кілограм, одиниця СІ інтегральної дози (грей-кілограм) перетворюється в Джоуль: 1 Гр·кг = 1 (Дж/кг)·кг = 1 Дж.

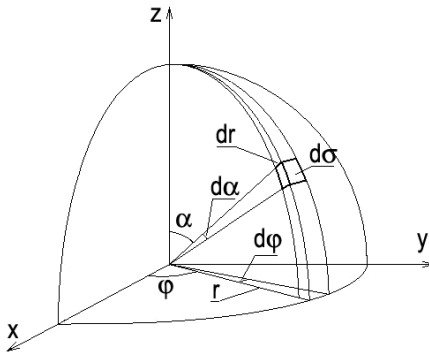
** Рівність Зіверта і Грея (1 Дж/кг) показує, що еквівалентна доза і поглинена доза мають однакову розмірність, але не означає, що ефективна доза чисельно рівна поглиненій дозі.

Додаток В (обов'язковий)

Розрахунок амплітуди електромагнітної хвилі, розсіяної елементарним об'ємом та отримання виразу для функції атомного розсіювання (3.6) у припущенні сферично симетричного розподілу електронної густини.

Елементарний об'єм dv електронної оболонки атома розсіює падаюче рентгенівське випромінювання з амплітудою $df = dq \cdot e^{i2\pi/\lambda \cdot \Delta\varphi}$, де dq – число електронів (частка електрона) в елементі об'єму dv , а $\Delta\varphi$ – різниця фаз дифрагованих променів.

Якщо розподіл електронів у атомі $\rho(r)$ характеризується сферичною симетрією (що цілком справедливо для внутрішніх оболонок), то кількість електронів у елементі об'єму dv буде: $\rho(r) \cdot dv = \rho(r) \cdot r \cdot d\varphi \cdot r \cdot \sin\alpha \cdot d\alpha \cdot dr$, згідно з визначенням елементарного об'єму у сферичних координатах, поданому на рисунку нижче. Після спрощення $dq = \rho(r) \cdot dv = \rho(r) \cdot r^2 \sin\alpha \cdot d\alpha \cdot d\varphi \cdot dr$.



$$dv = d\sigma \cdot dr =$$

$$= r \cdot d\varphi \cdot r \sin\alpha \cdot d\alpha \cdot dr$$

Різниця ходу променів, які спрямовані до елемента dv (під кутом α до осі z і під кутом θ до первинного променя) та без зміни первинного напрямку, буде дорівнювати

$2r \cdot \sin\theta \cdot \cos\alpha$, оскільки висота елемента dv над екваторіальною площиною, яка ділить кут θ навпіл, становить $r \cdot \cos\alpha$. Тоді різниця фаз відповідно буде $\Delta\varphi = 4\pi r/\lambda \cdot \sin\theta \cdot \cos\alpha$.

Для зручності введемо заміну функції розподілу $\rho(r)$ – густини ймовірності знаходження електрона в точці r , на функцію $U(r) = 4\pi r^2 \cdot \rho(r)$, що являє собою радіальну густину заряду, тоді $U(r) \cdot dr$ – кількість електронів у проміжку хмари від r до $r + dr$.

Якщо взяти до уваги всі наведені вище визначення, то $df = U(r)/4\pi \cdot \sin\alpha \cdot d\alpha \cdot d\varphi \cdot dr \cdot e^{i4\pi r/\lambda \cdot \sin\theta \cdot \cos\alpha}$. При внесенні цього виразу під знак потрійного інтегралу отримуємо сумарну атомну амплітуду розсіювання:

$$f = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{1}{4\pi} d\varphi \int_{\alpha=0}^{\pi} \sin\alpha \, d\alpha \int_{r=0}^{\infty} U(r) \cdot e^{iK \cdot r \cdot \cos\alpha} \, dr,$$

де $K=4\pi(\sin\theta)/\lambda$. Перші два інтеграли по $d\varphi$ та $d\alpha$ після підстановок меж інтегрування дають $1/2$; тоді, підставляючи межі інтегрування для α (π і 0) та беручи до уваги, що згідно з формулами Ейлера $(e^{ix} - e^{-ix})/i = 2\sin x$, одержуємо:

$$f = \frac{1}{2} \int_{r=0}^{\infty} U(r) \cdot \frac{e^{iK \cdot r} - e^{-iK \cdot r}}{iK \cdot r} \, dr = \int_{r=0}^{\infty} U(r) \cdot \frac{\sin Kr}{Kr} \, dr.$$

Додаток Г (обов'язковий)

Перехід від універсального аналітичного виразу для результуючої амплітуди електромагнітної хвилі до формул для практичного одержання числових величин структурного множника ($|F|^2$).

$$\text{Якщо} \quad F(\mathbf{K}) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{i(\overline{\mathbf{K}} \cdot \overline{\mathbf{r}}_j)} = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} -$$

результуюча комплексна структурна амплітуда хвилі, що розсіяна на n центрах із розсіювальною здатністю f_j кожного j -го центра, то для кожного i -го дифракційного максимуму, якому відповідають індекси інтерференції hkl (добуток індексів площини hkl на порядок відбиття), враховуючи при помноженні $F(\mathbf{K})$ на $F(\mathbf{K})^*$, що $(a+ib)(a-ib)=a^2+b^2$, можна записати:

$$|F|^2 = \left\{ \sum_{j=1}^N f_j \cos[2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)] \right\}^2 + \left\{ \sum_{j=1}^N f_j \sin[2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)] \right\}^2,$$

де f_j – функція атомного розсіювання j -го центра; x_j , y_j та z_j – координати j -го центру у базисі; N – кількість розсіювальних центрів базису з урахуванням їх видів залежно від хімічного складу. Під базисом складної ґратки розуміють сукупність мінімального числа атомів (груп атомів), трансляцією яких у трьох напрямках можна побудувати всю ґратку. Отже, структурний множник враховує залежність інтенсивності від розміщення центрів розсіювання в елементарній комірці і визначається базисом ґратки. За однакової кількості розсіювальних центрів $|F|^2$ вказує на те у скільки разів інтенсивність розсіяних хвиль у напрямку максимумів інтерференції hkl більше (чи менше) у кристалів зі складною коміркою порівняно з ПК.

При практичних розрахунках $|F|^2$ за наведеною вище формулою спочатку підраховують $H \cdot x + K \cdot y + L \cdot z$, для заданих HKL , після цього виписують косинуси та синуси за групам з однаковими значеннями f_j , перемножують їх і, нарешті, підсумовують одержані частинні суми. Розрахункові дані записують у таблицю. Зазвичай $|F|^2$ розраховується для базису (елемента трансляції) без знаходження суми для всього кристалічного об'єму.

Додаток Д (обов'язковий)

Множник або фактор повторюваності

Інтенсивність дифракційних ліній у порошковому методі залежить крім іншого і від імовірності знаходження кристалів у відбиваючому положенні. Ця ймовірність, у свою чергу, залежить від кількості еквівалентних площин $\{hkl\}$, для яких квадратична форма $(1/d_{hkl}^2)$ має однакові значення. Ця кількість еквівалентних площин M_{hkl} залежить від симетрії кристала, не залежить від кута θ і називається *множником або фактором повторюваності*. Множник M_{hkl} для кубічного кристала має такі значення: для площин типу $\{100\}$ $M = 6$, оскільки є площини (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ та $(00\bar{1})$; для площин типу $\{110\}$ $M=12$ і для площин типу $\{111\}$ $M = 8$; для площин $\{hk0\}$ і $\{hhl\}$ $M = 24$. Для кристалів більш низької симетрії множник M_{hkl} має менші значення.

Навчальне видання

Данильченко Сергій Миколайович

Кузнецов Володимир Миколайович

Проценко Іван Юхимович

**РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНІ МЕТОДИ
ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНИХ
МАТЕРІАЛІВ**

Навчальний посібник

Художнє оформлення обкладинки М.О. Шумакової

Редактори: Н.М. Мажуга

Комп'ютерне верстання С.М. Данильченка

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 7,9. Обл.-вид. арк.7,6. Тираж 300 прим. Зам.№

Видавець і виготовлювач

Сумський державний університет,

вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12. 2007.

