

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Физический факультет  
Кафедра физических методов исследования твердого тела**

**С. А. Громилов, Н. В. Куратьева, Ю. В. Шубин  
РЕНТГЕНОГРАФИЯ КРИСТАЛЛОВ**

(Учебно-методическое пособие)

**Новосибирск  
2012**

УДК 548.734

ББК В37

Г872

Громилов С.А., Куратьева Н.В., Шубин Ю.В. Рентгенография кристаллов. Учебно-методическое пособие. Новосибирск: НГУ, 2012.

В пособии освещены основные темы, связанные с современными методиками рентгеновской дифрактометрии моно-, поли- и нанокристаллических веществ. Пособие содержит следующие разделы: 1) способы генерации рентгеновских лучей; 2) получение дифракционной картины; 3) основные рентгенографические характеристики; 4) индцирование дифрактограмм и уточнение параметров элементарной ячейки; 5) рентгеноструктурный анализ моно-, поли- и нанокристаллических фаз; 6) качественный и количественный рентгенофазовый анализ; 7) примеры решения задач современного материаловедения. Каждый раздел сопровождается списком дополнительной литературы.

Целевая аудитория – бакалавры кафедры физических методов исследования твердого тела ФФ НГУ (3 курс), преподаватели, аспиранты, магистранты и бакалавры НГУ, использующие методы рентгеновской дифрактометрии кристаллов в своей научной и преподавательской деятельности.

Учебно-методическое пособие подготовлено в рамках реализации Программы развития НИУ-НГУ на 2009–2018 г. г.

Печатается по решению деканата химического факультета

© Новосибирский государственный университет, 2012

© Громилов С.А., Куратьева Н.В., Шубин Ю.В., 2012

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Способы генерации рентгеновских лучей.....	5
1.1. Электронная рентгеновская трубка .....	5
1.2. Характеристическое излучение .....	6
1.3. Синхротронное излучение.....	8
Литература к разделу 1 .....	10
2. Получение дифракционной картины.....	10
2.1. Уравнения дифракции Лауэ и Брэгга-Вульфа .....	10
2.2. Исследование монокристаллов.....	12
2.2.1. Решетки Бравэ и индексы Миллера	
2.2.2. Структурная амплитуда	
2.2.3. Погасания	
2.3. Исследование поликристаллов .....	15
Литература к разделу 2 .....	
3. Основные рентгенографические характеристики .....	20
3.1. Межплоскостные расстояния.....	20
3.2. Интенсивности дифракционных отражений.....	24
3.3. Анализ профилей дифракционных отражений.....	
3.4. Эталоны.....	26
Литература к разделу 3 .....	26
4. Индексирование дифрактограмм и уточнение параметров .....	
элементарной ячейки .....	27
4.1. Подходы к индексированию дифрактограмм .....	27
4.1.1. Индексирование с известными параметрами	
элементарной ячейки	28
4.1.2. Индексирование с неизвестными параметрами	
элементарной ячейки	29
4.2. Способы уточнения параметров элементарной ячейки.....	30
Литература к разделу 4 .....	
5. Рентгеноструктурный анализ моно-, поли- и нанокристаллических фаз .....	30
5.1. Методы расшифровки структуры монокристаллов.....	30
5.2. Полнопрофильный анализ дифрактограмм поликристаллов.....	33
5.3. Структурные характеристики нанокристаллических фаз.....	34
Литература к разделу 5 .....	
6. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ.....	39
6.1. Современные базы данных.....	39
6.2. Качественный рентгенофазовый анализ.....	37
6.3. Количественный рентгенофазовый анализ.....	42
Литература к разделу 6 .....	

7. Примеры решения некоторых практических задач .....	45
7.1. Порядок исследования монокристалла.....	45
7.2. Примеры исследования поликристаллов.....	51
7.2.1. Исследование неоднородных образцов.....	51
7.2.2. Изучение материалов с низким содержанием исследуемой фазы.....	53
7.3. Исследование нанокристаллических образцов,... полученных при термоллизе двойных комплексных солей.....	55
7.3.1. Изучение структурно-фазовых превращений при..... формировании наноразмерных сплавов	
7.3.2. Изучение наноразмерных частиц сплавов с планарными дефектами упаковки слоев различной кристаллической структуры	57

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ГЦК – гранецентрированная кубическая (ячейка)  
 ГПУ – гексагональная плотнейшая упаковка (ячейка)  
 ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия  
 ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения  
 ПЭЯ – параметры элементарной ячейки  
 РСтА – рентгеноструктурный анализ  
 РФА – рентгенофазовый анализ  
 РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия  
 СИ – синхротронное излучение  
 СЭМ – сканирующая электронная микроскопия  
 ОКР – область когерентного рассеяния  
 ОЦК – объемноцентрированная кубическая (ячейка)  
 ЭДС – энерго-дисперсионный рентгеноспектральный анализ на сканирующем или просвечивающем электронном микроскопе  
 EXAFS - далекая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения  
 PDF – электронная картотека порошковых дифракционных стандартов  
 XANES - ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения

## 1. РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

### 1.1. Электронная рентгеновская трубка

Наиболее распространенными источниками рентгеновского излучения в настоящее время являются электронные рентгеновские трубки. Их работа основана на термоэлектронной эмиссии, т. е. испускании электронов нагретыми телами в вакуум. Первая такая рентгеновская трубка была изготовлена в 1913 г. У. Д. Кулиджем (см. рис. 1.1). При торможении электронов на относительно тяжелых ядрах материала анода примерно 99% энергии электронного пучка (или мощности рентгеновской трубки) идет на разогрев анода, а ~1% – на излучение рентгеновских фотонов. Для охлаждения анода в мощных рентгеновских трубках используют проточную воду, а в маломощных – воздушное охлаждение.

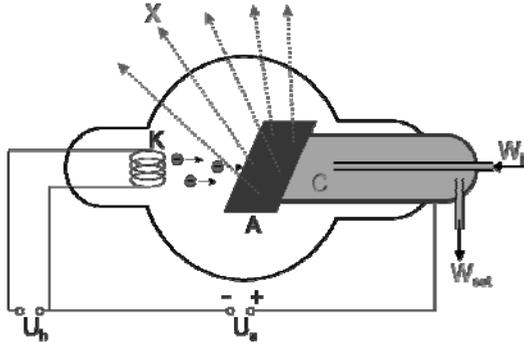


Рис. 1.1. Схема электронной рентгеновской трубки. На вольфрамовую нить подается напряжение накала ( $U_h$ ), она нагревается и начинает испускать электроны. За счет высокого напряжения ( $U_a$ ) между катодом (K) и анодом (A) электроны ускоряются и выбивают из анода рентгеновские фотоны. Для его охлаждения анода используется проточная вода ( $W_{in}$ ,  $W_{out}$ )

Если вся энергия летящего электрона ( $E$ ) трансформируется в излучение, то с учетом  $E = h\nu$  и  $\lambda = c/\nu$ , значение длины волны  $\lambda = hc / E$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света. Выразим  $E$  через произведение заряда электрона ( $e$ ) и разности потенциалов ( $U$ ), тогда с учетом значений постоянных величин:

$$\lambda = 12396 / eU. \quad (1.1)$$

В этом уравнении размерность знаменателя электрон-вольт, а размерность  $\lambda$  –  $\text{\AA}$  ( $10 \text{\AA} = 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Полученное значение  $\lambda$  нужно понимать, как минимальную длину волны сплошного (или тормозного) спектра. Если электрон пролетит мимо ядра, то потеряет лишь часть своей энергии, а остальную передаст следующим атомам. Каждый акт потери энергии ведет к излучению фотона с определенной энергией. В результате возникает непрерывный спектр (см. рис. 1.2).

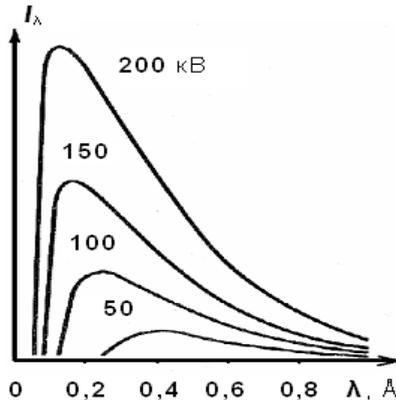


Рис. 1.2. Спектры тормозного излучения вольфрамового анода, полученные при различных напряжениях рентгеновской трубки  $U_a$ . При увеличении  $U_a$  нижняя граница  $\lambda$  смещается в сторону более коротких волн, при этом увеличивается интенсивность излучения (площадь под кривой)

## 1.2. Характеристическое излучение

Характеристический спектр вызван квантовыми переходами электронов на нижележащие оболочки. Линии, соответствующие переходам на самую нижнюю, т. е.  $K$ -оболочку имеют самую большую интенсивность. Индексы  $\alpha$ ,  $\beta$  и т. д. при  $K$  (например,  $K\beta$ ) означают с какой именно оболочки перескочил электрон –  $L$ ,  $M$  и т. д. соответственно. Так как энергетические уровни электрона, соответствующие главному квантовому числу  $n$ , расщеплены на  $2n + 1$  состояний, возникают дублеты. В них соотношение интенсивностей линий  $IK\alpha_1/IK\alpha_2 = 2/1$  задано числом электронов на соответствующих уровнях – 4 и 2. Независимо от материала анода спектр излучения рентгеновской трубки выглядит примерно так, как показано на рис. 1.3.

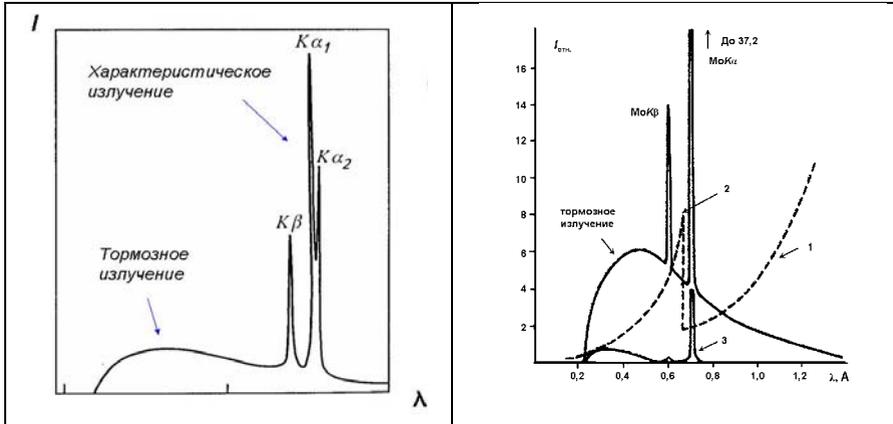


Рис. 1.3. Характерный спектр рентгеновской трубки (слева). Справа - спектр излучения рентгеновской трубки с молибденовым анодом (верхняя кривая): 1 – зависимость коэффициента поглощения Zr; 2 – скачок поглощения; 3 – фильтрованное Мо-излучение

Серийные рентгеновские трубки, используемые в рентгенографии кристаллов, изготавливают с ограниченным набором анодов:  $^{23}\text{V}$ ,  $^{24}\text{Cr}$ ,  $^{26}\text{Fe}$ ,  $^{27}\text{Co}$ ,  $^{28}\text{Ni}$ ,  $^{29}\text{Cu}$ ,  $^{42}\text{Mo}$ ,  $^{47}\text{Ag}$ ,  $^{74}\text{W}$  (верхний индекс указывает атомный номер  $Z$ ). Длины волн экспериментально измерены с точностью до  $10^{-5}$  Å (см. табл. 1). Если дублет  $K\alpha_{1,2}$  не расщепляется, то при проведении расчетов используют величину  $\lambda_{\text{ср.}} = (2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2})/3$ .

Таблица 1.1.

Длины волн характеристических линий наиболее распространенных рентгеновских трубок

Анод	$\lambda_{K\alpha_1}$ , Å	$\lambda_{K\alpha_2}$ , Å	$\lambda_{\text{ср.}}$ , Å	$\lambda_{K\beta}$ , Å
Cr	2,28973	2,29365	2,29104	2,08489
Fe	1,93604	1,93997	1,93735	1,75660
Co	1,78900	1,79283	1,79028	1,62083
Ni	1,66169	1,65784	1,66041	1,50010
Cu	1,54059	1,54443	1,54187	1,39223
Mo	0,70932	0,71361	0,71075	0,63230
Ag	0,56378	0,55936	0,56231	0,49701

В качестве фильтров гасящих  $\beta$ -составляющую характеристического и часть тормозного излучения используют тонкие фольги из металла, имеющего атомный номер на 1-2 меньше  $Z$  анода. Так, никелевая фольга толщиной 0,023 мм уменьшает соотношение  $I_{\text{CuK}\beta} / I_{\text{CuK}\alpha}$  от 0,200 до 0,002.

Для Mo-излучения возможно применение как Nb, так и Zr фильтров. На рис. 1.3 показан эффект использования последнего.

### 1.3. Синхротронное излучение

Анализируя данные табл. 1.1 можно отметить, что область значений характеристических длин волн электронных рентгеновских трубок достаточно узкая 0,6–2,3 Å. Это относится и к значительно более мощным рентгеновским трубкам с вращающимся анодом. В них повышение мощности достигается за счет усложнения конструкции, это сдерживает широкое распространение в лабораторных исследованиях. Более широкие возможности для проведения экспериментов (не только дифракционных) предоставляет синхротронное излучение.

Синхротронное излучение (СИ) - магнитотормозное излучение частиц, движущихся с ускорением, в частности, по круговым орбитам. Открытие его было связано с развитием ускорительной техники и первоначально оценивалось как вредное явление. Однако вскоре было обнаружено, что это излучение является очень ценным инструментом научных исследований. Практическое применение СИ началось с середины 70-х годов прошлого века. В мире уже существует множество специализированных центров по использованию синхротронного излучения, где проводятся исследования с применением различных методов – дифрактометрии, EXAFS, рентгенофлуоресцентного анализа, томографии и т. д.

Первое поколение источников СИ было основано на излучении из поворотных магнитов. Затем, для повышения интенсивности и качества пучка, стали использовать специализированные генераторы СИ – вигглеры и ондуляторы (рис. 1.4). В этих устройствах повышение интенсивности излучения и смещение его в более жесткую область достигается за счет большей напряженности магнитного поля, согласованным увеличением точек излучения.

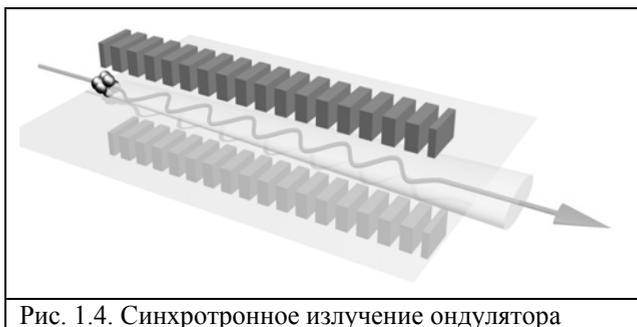


Рис. 1.4. Синхротронное излучение ондулятора

Главные особенности СИ заключаются в непрерывном, монотонном спектре, простирающемся от инфракрасного излучения до жесткого рентгеновского излучения (см. рис. 1.5), высокой интенсивности, малой угловой расходимости. Кроме того, оно всегда поляризовано в плоскости орбиты электронов. Используя отражение от определенной кристаллографической плоскости совершенного кристалла (монокроматора), можно выделить конкретную составляющую с длиной волны  $\lambda$ , другими словами монохроматизировать первичный пучок. СИ направляют на ориентированную монокристаллическую пластинку с точно известным  $d$ . Угол падения  $\theta$  рассчитывают по формуле:

$$\theta = \arcsin(n\lambda/2d), \quad (3.2)$$

подставляя требуемое значение  $\lambda$ . Для достижения еще большей степени монохроматичности можно направить дифрагированный пучок еще на один кристалл. В некоторых дифракционных схемах число монокроматоров может достигать четырех и даже более.

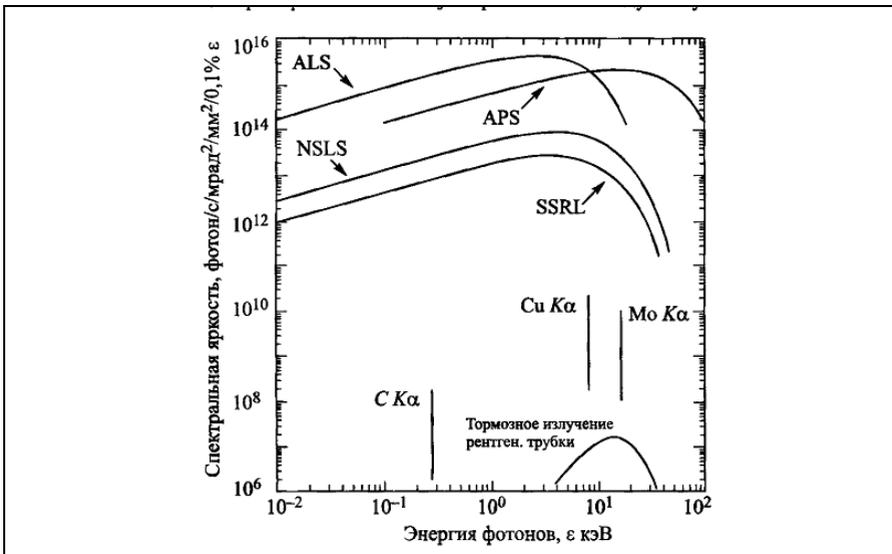


Рис. 1.5. Спектры рентгеновских трубок и некоторых источников СИ: ALS – Advanced Light Source (Berkeley Lab.); APS – Advanced Photon Source (Argonne National Lab.); NSLS – National Synchrotron Light Source (Brookhaven National Lab.); SSRL – Stanford Synchrotron Radiation Lightsource

Малая расходимость СИ позволяет эффективно использовать монокристалльную рентгеновскую фокусирующую оптику. В результате удается повысить пространственное и временное разрешение. Кроме того, благодаря временной структуре излучения, представляющей собой короткие (порядка 1 нс) «вспышки» с промежутками между ними  $\sim 100$  нс, поставлены эксперименты “*in situ*” по изучению таких быстротекущих процессов как взрыв и ударно-волновое нагружение образцов.

## Литература к разделу 1

1. Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. – М.: Наука, 1982. – 376 с.
2. Болдырев В.В., Ляхов Н.З., Толочко Б.П. Дифрактометрия с использованием синхротронного излучения. Новосибирск: Наука, 1989. – 145 с.
3. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. / под. ред. Л.А. Асланова. М: Физматлит, 2007. – 672 с.
4. <http://www.iucr.org/cww-top/rad.index.html>

## 2. СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН

### 2.1. Уравнения дифракции Лауэ и Брэгга-Вульфа

Первые опыты по использованию кристалла в качестве естественной «трехмерной» дифракционной решетки для рентгеновских лучей были выполнены П. Фридрихом и В. Книппингом в апреле 1912 г. Первая рентгенограмма была получена от кристалла медного купороса –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Опыты были инициированы немецким физиком-теоретиком Макс фон Лауэ. Заслуга Лауэ не только в предсказании эффекта (такую же идею высказывал еще в 1910 г. профессор МГУ П. Н. Лебедев), но и в разработке модели дифракции X-лучей в кристаллах. Он исходил из того, что в кристалле есть ряды атомов. Если направить рентгеновский пучок на такой ряд с периодом «*a*», то разность хода двух когерентных лучей (см. рис. 2.1) можно записать как:

$$A_1C - A_2B = a \cdot \cos\alpha - a \cdot \cos\alpha_0. \quad (2.1)$$

Чтобы дифрагированные лучи были в фазе необходимо, чтобы эта разность была кратна целому числу длин волн, т. е.:

$$n\lambda = a \cdot (\cos\alpha - \cos\alpha_0) \quad (2.2)$$

При дифракции на трехмерной решетке это будут три аналогичных уравнения, которые и называются уравнениями Лауэ.

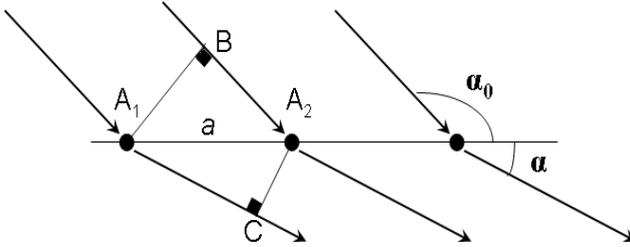


Рис. 2.1. Рентгеновский пучок падает на ряд атомов. Чтобы два дифрагированных луча были в фазе необходимо, чтобы разность хода была кратна целому числу длин волн

Авторы другого подхода – Г. В. Вульф и В. Л. Брэгг – исходили из того, что атомы в кристалле образуют плоскости (см. рис. 2.2). Когерентные лучи 1–3 падают на систему плоскостей с межплоскостным расстоянием  $d$ , если разность хода будет равна целому числу длин волн ( $AB + BC = n\lambda$ ), то дифрагированные лучи пойдут в этом направлении с одинаковой фазой, т. е. их интенсивности будут суммироваться. Т. к.  $AB = BC = d\sin\theta$ , то

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (2.3)$$

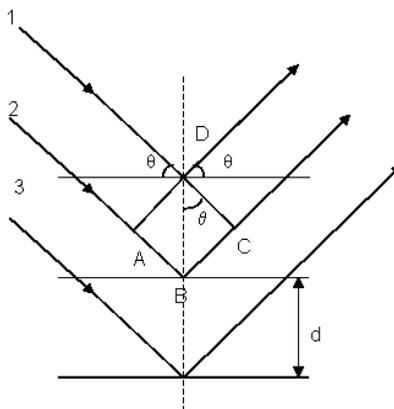


Рис. 2.2. К выводу условия дифракции Брэгга-Вульфа

Таким образом, если кристалл рассматривать как совокупность параллельных атомных плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии  $d$ , то дифракцию рентгеновского излучения можно представить как его отражение от системы таких плоскостей. Максимумы интенсивности (дифракционные максимумы) возникают при этом только в тех направлениях, в которых все отраженные волны находятся в одной фазе, т. е. под такими углами  $2\theta$  к направлению первичного пучка, для которых выполняется условие (2.3).

## 2.2. Исследование монокристаллов

Открытие рентгеновских лучей и их дифракции на кристаллах привело к настоящей революции в химии. За прошедшее столетие было установлено строение сотен тысяч соединений. Настоящим триумфом метода можно считать расшифровку структуры ДНК.

Рассмотрим дифракцию рентгеновского излучения с  $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$  (соответствует  $\lambda_{\text{Cu}\alpha 1}$  меди) от монокристаллической пластинки NaCl, вырезанной перпендикулярно кристаллографическому направлению [111]. Параллельно поверхности такой пластинки располагается семейство плоскостей с межплоскостным расстоянием  $3,249 \text{ \AA}$ . При увеличении угла  $\theta$  (см. рис. 2.3) дифракционные отражения от этих плоскостей возникнут только в определенных моменты, а именно, когда разность хода между соседними плоскостями будет равна  $1\lambda$ ,  $2\lambda$ ,  $3\lambda$  и  $4\lambda$ . Соответствующие значения углов даны на рисунке.

Учитывая сложный вид спектра рентгеновской трубки (см. рис. 1.3), можно представить, что аналогичное рассмотрение можно провести для любой составляющей. Таким образом, можно монохроматизировать рентгеновское излучение, т.е. вырезать составляющую с определенной длиной волны.

В кристалле имеется определенный набор кристаллографических плоскостей и при произвольной его ориентации относительно первичного пучка возникает соответствующий набор отражений. В зависимости от заполнения этих плоскостей атомами или, другими словами, распределения электронной плотности, интенсивности этих отражений будут отличаться. Таким образом, в дифракционной картине заложена информация о расположении атомов в кристалле. Метод рентгеноструктурного анализа (РСтА) основан на сопоставлении интенсивностей отражений от разных кристаллографических плоскостей.

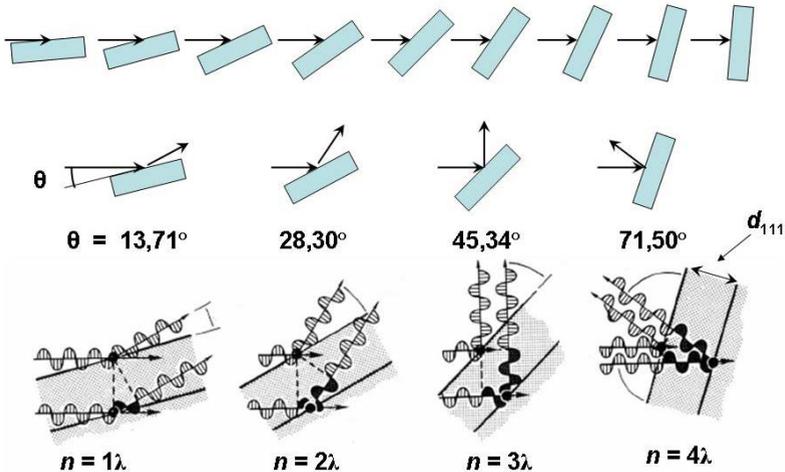


Рис. 2.3. Отражение рентгеновского излучения с  $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$  (соответствует  $\lambda_{K\alpha 1}$  меди) от монокристаллической пластинки NaCl, вырезанной перпендикулярно кристаллографическому направлению [111]

### 2.2.1. Решетки Браве и индексы Миллера

Все кристаллы могут быть описаны 14 решетками Браве, которые разделяются на 7 сингоний:

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1) кубическая – $a = b = c$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                        | – $P, I, F$ ;    |
| 2) тетрагональная – $a = b \neq c$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                 | – $P, I$ ;       |
| 3) гексагональная – $a = b \neq c$ , $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$   | – $P$ ;          |
| 4) тригональная (ромбоэдрическая) – $a = b = c$ , $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | – $P$ ;          |
| 5) ромбическая – $a \neq b \neq c$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,               | – $P, I, C, F$ ; |
| 6) моноклинная – $a \neq b \neq c$ , $\alpha = \gamma = 90^\circ$ , $\beta \neq 90^\circ$ | – $P, C$ ;       |
| 7) триклинная – $a \neq b \neq c$ , $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ,                     | – $P$ ,          |

где:  $P$  – примитивная (атомы одного сорта расположены только в узлах решетки);  $F$  – гранецентрированная (атомы расположены не только в узлах, но и в центрах всех граней);  $I$  – объемноцентрированная (атомы расположены в узлах и центрах решетки);  $C$  – бокоцентрированная ячейка, т. е. имеются дополнительные атомы в центрах граней, перпендикулярных соответствующей оси.

В указанных решетках Браве можно провести множество узловых сеток, при этом часть узлов совпадает с вершинами исходных параллелограммов, но появляются и дополнительные. Обратимся к рис. 2.4, на кото-

ром показана кристаллографическая плоскость  $xy0$  ромбической примитивной решетки (направление  $z$  идет перпендикулярно плоскости рисунка). Для описания ориентации узловой сетки вводят три индекса  $(hkl)$  (индексы Миллера). С учетом исходных трансляций возникает семейство эквивалентных сеток. Индексы  $(hkl)$  указывают на сколько частей делится каждый из параметров элементарной ячейки данным семейством плоскостей. Знак + или – указывает направление конкретной оси.

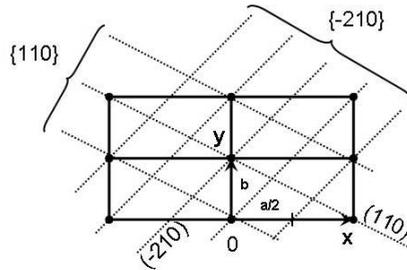


Рис. 2.4. Семейство плоскостей  $\{-210\}$  делит параметры элементарной ячейки  $a$  и  $b$ , соответственно на 2 и 1 части, а  $\{110\}$  не делит ни один из параметров.

### 2.2.2. Структурная амплитуда

Каждое семейство плоскостей  $\{hkl\}$  характеризуется межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$ . Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом можно рассматривать как отражение от таких плоскостей. При этом положение отраженного пучка задается в соответствии с условием (2.3).

Интенсивность отражения определяется модулем структурной амплитуды  $|F(hkl)|$ :

$$I(hkl) = L \cdot P \cdot (1 + \alpha) \cdot \chi \cdot y \cdot \left( \frac{F(hkl)}{K} \right)^2, \quad (2.4)$$

где  $I(hkl)$  – интенсивность излучения, рассеянного от узловой сетки (плоскости) с индексами  $(hkl)$ ;  $\alpha$  – поправка на тепловое диффузное рассеяние, вводится только в прецизионных экспериментах;  $\chi$  – поправка на поглощение излучения кристаллом;  $y$  – поправка на экстинкцию, вводится лишь в прецизионных экспериментах и для высококачественных кристаллов;  $L$  – лоренцевский фактор, связан с геометрией съёмки;  $P$  – фактор поляризации, связан с поляризацией излучения при отражении (рассеянии);  $K$  – шкальный фактор.

## 2.2.3. Погасания

Тип решетки Бравэ может накладывать запреты на возникновение отражений с определенными индексами Миллера. Отсутствующие по этой причине отражения называют погасаниями. Такие систематические погасания, т. е. имеют нулевую интенсивность. На рис. 2.5 показана схема погасания отражения от плоскости (100) в гранецентрированной  $F$ -ячейке (пусть кубической). В примитивной ячейке атомы располагаются только в вершинах куба, отражение от системы плоскостей с  $d_{100}$  происходит под углом  $\theta$ . В  $F$ -ячейке строго посередине между плоскостями (100) или гранями куба появляется дополнительная система отражающих плоскостей (200). В итоге под углом  $\theta$  появляются дополнительные отраженные лучи (они показаны пунктиром), идущие в противофазе с первичными лучами и интенсивность отражения (100) будет равна 0. То же самое происходит в случае  $I$ -ячейки (можно представить, что дополнительная система плоскостей смещена на  $\frac{1}{2}$  параметра  $a$  перпендикулярно плоскости чертежа).

Если рассматривать последовательно все отражения, то можно сформулировать следующие общие правила погасаний, связанных именно с определенным типом решетки Бравэ. В случае  $I$ -ячейки (кубической, тетрагональной, ромбической) на дифрактограмме могут присутствовать только отражения, у которых сумма индексов четная, т. е.  $h + k + l = 2n$ . Для  $F$ -ячейки (кубической или ромбической) это правило связывает три суммы  $h + k = 2n$ ,  $k + l = 2n$  и  $h + l = 2n$ , а для  $C$ -ячейки – сумму  $h + l = 2n$ .

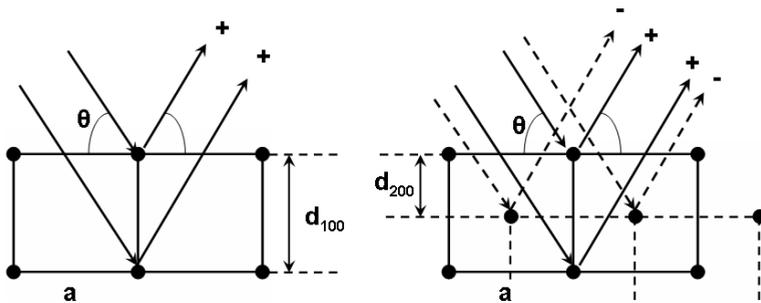


Рис. 2.5. Схема погасания отражения от системы плоскостей (100). Слева показано возникновение дифракционного отражения, справа – схема погасания этого отражения при появлении атомов в центрах ячеек

В более сложных структурах атомы могут отклоняться от кристаллографических плоскостей, что также приведет к изменению их вклада в общую интенсивность отражения от конкретной плоскости ( $h k l$ ). Можно провести суммирование для всех атомов, принадлежащих ей:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (2.5)$$

где  $f_j$  – рассеивающая способность  $j$ -го атома,  $x_j, y_j, z_j$  – координаты  $j$ -го атома. В тригонометрической форме это выражение выглядит следующим образом:

$$F(hkl) = \sum_j f_j [\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \cdot \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.6)$$

Величину  $F$  называют структурная амплитуда, а  $|F|^2$  – структурный фактор. Рассмотрим возникновение погасаний в  $I$ -ячейки. Атомы в ее вершинах имеют координаты  $0, 0, 0$ , а в ее центре  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . Тогда структурный фактор можно записать:

$$F^2(hkl) = f^2 [1 + \cos \pi(h + k + l)]^2 + f^2 \cdot \sin^2 \pi(h + k + l). \quad (2.7)$$

Если сумма  $h + k + l$  окажется нечетным числом, то  $F^2(hkl) = 0$ . Таким образом, на дифрактограмме фазы с  $I$ -ячейкой будут присутствовать только отражения с  $h + k + l = 2n$ . Аналогично, структурный фактор для  $F$ -ячейки можно записать как:

$$F^2(hkl) = f^2 [1 + \cos \pi(h + k) + \cos \pi(k + l) + \cos \pi(l + h)]^2. \quad (2.8)$$

На дифрактограмме фазы с  $F$ -ячейкой будут присутствовать только отражения, у которых  $h + k = 2n$ ,  $k + l = 2n$  и  $l + h = 2n$ .

Кроме погасаний, которые вызваны определенным типом решетки Бравэ (их называют общими, т. к. они относятся ко всем отражениям  $hkl$ ), возможны погасания связанные с наличием в структуре определенных элементов симметрии. Зональные погасания  $hk0$  возникают при центрировках отдельных граней, а сериальные  $h00$  вызваны наличием винтовых осей. Общий список погасаний для всех 230 пространственных групп можно найти в Интернациональных таблицах.

### 2.3. Исследование поликристаллов

Вернемся к схеме дифракции от одного монокристалла. При любом положении монокристалла относительно первичного пучка возникает ряд отражений, на рис. 2.6 показан ход лучей для одного из них. Если монокристалл, находящийся в отражающем положении, вращать вокруг оси первичного пучка, то дифрагированный луч опишет конус. Теперь поместим на место монокристалла образец, содержащий очень много разориентированных кристалликов. Если их действительно много, то обязательно найдутся кристаллики, имеющие разную взаимную ориентацию, но дающие отражения под определенным углом  $2\theta$ . В результате угол между отраженными лучами составляет  $4\theta$ . Отражения от множества подобных кристалликов будут образовывать конус, как и в предыдущем случае. Также обязательно найдутся группы кристалликов, имеющих другое межплоскостное расстояние и также находящиеся в отражающем положении, т. е. участвующих в дифракции. В результате образуется набор конусов – дебаеграмма (см. рис. 2.7). До появления позиционно-чувствительных детекторов, дебаеграмму приходилось фиксировать на рентгеновскую пленку. Процесс съемки, проявления, сушки и измерений мог занимать 2–3 часа. Тем не менее, камеры Дебая в ряде случаев оказывались незаменимыми. Особенно они были востребованы при исследовании веществ, доступных только в микроколичествах.

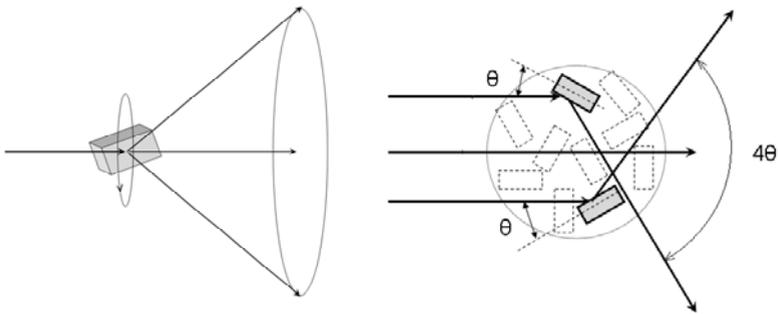


Рис. 2.6. Образование конуса при дифракции от монокристалла (слева), находящегося в отражающем положении и от поликристаллического образца (справа)

В настоящее время схема Дебая–Шеррера переживает второе рождение – на смену рентгеновской пленке пришли одно- и двухкоординатные детекторы. Большое распространение такая схема получила на установках, использующих синхротронное излучение. Имеется ряд доступ-

ных программ (например, FIT2D), позволяющих привести дебаграмму к более привычному виду, т. е. дифрактограмме.

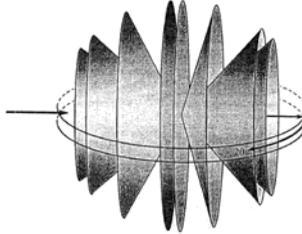


Рис. 2.7. Образование дифракционных конусов при съемке дебаграммы

Большинство современных рентгеновских дифрактометров использует схему Брэгга–Брентано (см. рис. 2.8), в которой для увеличения интенсивности использован широко расходящийся первичный пучок. Широкий пучок позволяет исследовать образцы площадью  $\sim 15 \times 30$  мм. Основное требование – плоская ровная поверхность образца. Кроме этого, предполагает участие в эксперименте достаточно большого количества кристаллитов (мелких обломков кристаллов)  $\sim 10^5$ , т. к. каждый рефлекс на дифрактограмме обусловлен отражением рентгеновского пучка от определенной группы кристаллов с одинаковой ориентацией относительно нулевого направления. Набор таких ориентаций (приводящих к возникновению рефлексов) конечен. Кристаллы с другими ориентациями вовсе не принимают участия в получении дифрактограммы.

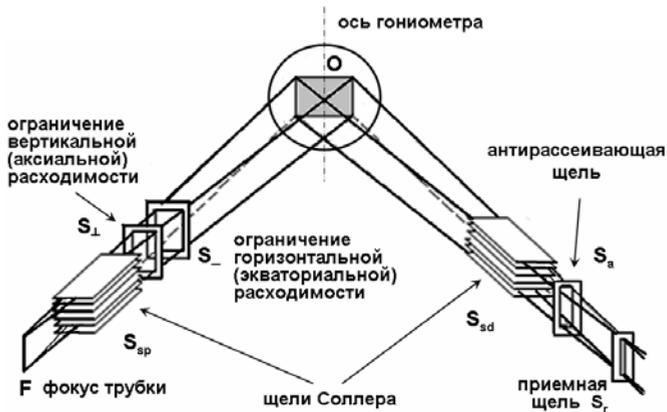


Рис. 2.8. Схема дифрактометра Брэгга–Брентано.

Расходимость первичного пучка в экваториальной плоскости задают щелью S<sub>⊥</sub>. Аксиальную расходимость ограничивают щелями S<sub>-</sub> и S<sub>sp</sub>, называемыми щелями Соллера. Щель Соллера представляет собой стопку параллельных вольфрамовых пластин. Антирассеивающая щель (S<sub>a</sub>) при малых углах  $\theta$  устраняет засветку детектора первичным пучком.

Вид характерной дифрактограммы поликристаллического образца показан на рис. 2.9 (левая кривая). Основная первичная рентгенографическая информация – профили дифракционных максимумов. По ним определяют положения максимумов  $2\theta_i$ , их интенсивности  $I_i$ , ширину линий и пр. Отсутствие острых дифракционных рефлексов свидетельствует об аморфности исследуемого образца (правая кривая).

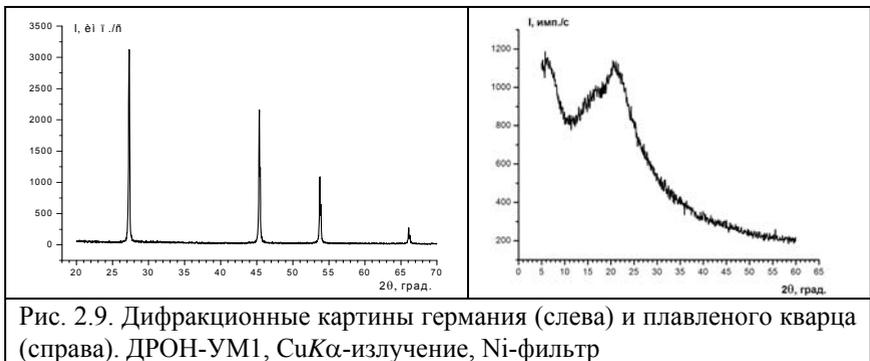


Рис. 2.9. Дифракционные картины германия (слева) и плавленного кварца (справа). ДРОН-УМ1, CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр

Существует большое число других схем получения дифракционной картины. При планировании эксперимента необходимо учитывать доступное количество вещества и требования к получаемым данным.

### Литература к разделу 2

1. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
2. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – М.: Изд-во МГУ, 1972. – 246 с.
3. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Физматгиз, 1967. – 336 с.
4. Klug H. P., Alexander L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. – N. Y.: J. Willey, 1974. – 966 p.
5. Pecharsky V. K., Zavalij P. Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. – Kluwer Academic Publishers, 2003. – 713 p.

## 3. ОСНОВНЫЕ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Обнаружение дифракции рентгеновских лучей дало возможность изучать архитектуру кристаллов, т. е. расположение атомов внутри кристалла. Для этого необходимо точно определить основные рентгенографические характеристики. Погрешности их измерения можно разделить на три типа: связанные с прибором, – с приготовлением образца и – с обработкой полученных данных. Одна из основных характеристик прибора (гониометра, камеры и пр.) является точность его изготовления. При приготовлении поликристаллического образца необходимо обращать внимание на то, чтобы отобранная часть характеризовала всю массу предоставленного вещества. Приготовление не должно приводить к разрушению, аморфизации и пр. Есть и другие характеристики образца, которые существенным образом влияют на точность измерений: малое число кристаллитов, текстура и пр.

### 3.1. Межплоскостные расстояния

При правильной юстировке образца основная погрешность измерения углов отражений связана с поглощением ( $\mu$ ). Чем больше порядковый номер элемента в таблице Менделеева, тем больше  $\mu$ . При больших значениях  $\mu$  рентгеновские лучи отражаются только в верхнем слое и основная масса образца не принимает участия в дифракции. При малых  $\mu$  рентгеновские лучи глубоко проникают в образец и при съемке на отражение это приведет к смещению максимумов в сторону меньших углов  $2\theta$ . Чтобы

устранить этот эффект, слабопоглощающий образец следует готовить в виде тонкого слоя.

В настоящее время характеристические длины волн практически всех атомов измерены с хорошей точностью  $\Delta\lambda \sim 10^{-5} - 10^{-6}$  Å и если экспериментатор, правильно измерил угол дифракции  $\theta$ , то уравнение (2.3) позволит ему точно измерить межплоскостное расстояние  $d$ . Исторически работа шла параллельно, т. е. за уточнением межплоскостных расстояний эталонных кристаллов следовало и уточнение  $\lambda$ . С учетом высокой точности определения характеристических длин волн, точность измерения межплоскостных расстояний определяется лишь точностью измерения углов отражений. Дифференцируя уравнение (2.3), находим:

$$\Delta d/d = -\operatorname{ctg}\theta\Delta\theta. \quad (3.1)$$

Отсюда следует, что точность определения  $d$  возрастает с увеличением угла отражения  $\theta$ . В силу конструктивных ограничений, максимальные углы  $2\theta$  не превышают  $165^\circ$  – рентгеновская трубка и детектор не могут располагаться в одной точке. В области малых углов  $\theta$  ограничения регистрации дифракционной картины возникают из-за необходимости перекрывания первичного пучка, если этого не сделать, то детектор может выйти из строя, а при фотографическом методе регистрации произойдет засветка рентгеновской пленки. Обычно дифрактограмму удается записать с углов  $2\theta \approx 1^\circ$ .

### 3.2. Интенсивности дифракционных отражений

Для того чтобы дифракционные конусы (см. рис. 2.9) не имели разрывов необходимо, чтобы поликристаллический образец содержал  $\sim 10^5$  кристаллитов с хаотичной ориентацией. Для увеличения числа ориентаций используют измельчение кристаллитов и вращение образца вокруг одной (или нескольких) осей во время съемки.

Существенным фактором, влияющим на точность измерения относительных интенсивностей отражений ( $I/I_0$ ), является предпочтительное (преимущественное) ориентирование кристаллитов вдоль какого-либо направления или плоскости. Такое состояние образца часто называют текстурой. Для устранения преимущественной ориентации существуют специальные способы приготовления образца. Вращение образца может привести к снижению влияния текстуры, но не обеспечивает ее полное устранение.

Большое влияние на  $I/I_0$  отражений, расположенных в разных областях дифрактограммы оказывает изменение облучаемой площади образца.

Среди менее существенных ошибок можно указать статистику счета – для надежного измерения интенсивностей необходимо набрать не менее  $10^3$  импульсов в максимуме пика.

При вычислении структурного фактора  $|F|^2$  по экспериментально определенным значениям  $I/I_0$  необходимо учитывать фактор повторяемости конкретной кристаллографической плоскости. В зависимости от симметрии решетки он может принимать разные значения.

### 3.3. Анализ профилей дифракционных отражений

Анализ профилей дифракционных пиков является мощным и наиболее часто применяемым методом определения параметров микроструктуры нанокристаллических материалов. Влияние размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформаций (вариаций межплоскостных расстояний) на уширение пика могут быть разделены на основании того, что эти два эффекта имеют различную зависимость от порядка отражения. Стандартные методы анализа дифракционных профилей оперирующие с уширением дифракционного пика на полувысоте (full width at half-maximum – FWHM), интегральным уширением и Фурье коэффициентами профилей позволяют определить средний размер кристаллитов и среднеквадратичную величину микродеформаций.

Уширение профилей, вызванное малым размером кристаллитов описывается формулой Шеррера:

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta},$$

где  $D$  – эффективный размер кристаллита, который связан с истинным значением через константу,  $\beta$  – интегральное уширение профиля (в радианах),  $\theta$  – положение рефлекса,  $\lambda$  – длина волны излучения.

Если же уширение профилей вызвано только микродеформациями, то среднеквадратичная величина  $\langle \Delta d/d \rangle$  может быть вычислена по формуле:

$$\beta = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \tan \theta$$

Уширение, вызванное микродеформациями, зависит от порядка отражения.

При наличии только двух этих факторов интегральное уширение пика определяется как:

$$\beta = \beta_s + \beta_D.$$

Для разделения этих двух эффектов применяется графический метод Вильямсона и Холла. Используется график зависимости  $\beta \cos \theta$  от  $\sin \theta$  в приближении, что функции вклада размера и микроискажений описыва-

ются функциями Лоренца (или Коши), либо  $\beta^2 \cos^2 \theta$  от  $\sin^2 \theta$  в приближении, что функции вклада размера и микроискажений описываются функцией Гаусса. По нанесенным точкам проводят прямую до пересечения с осью ординат. Угол наклона прямой пропорционален величине микродеформации, а пересечение графика с осью ординат даст значение обратно пропорциональное ОКР.

Однако очень часто в металлах и сплавах анизотропное распределение дислокаций приводит к немонотонной зависимости микродеформаций от порядка отражения. Поэтому очень желательно использовать интегральные ширины пиков нескольких порядков отражений от одной системы плоскостей, что крайне редко удается сделать, учитывая, что в нанокристаллических материалах пики дальних порядков сильно размыты и, как следствие, плохо разрешены.

В последнее время значительные усилия предпринимаются по разработке методик, позволяющих определять параметры микроструктуры по профилю всей дифрактограммы. В частности разработан, так называемый, мультиполнопрофильный метод (*Multiple Whole Profile fitting*), где распределение кристаллитов по размерам и параметры дислокационной структуры определяются подгонкой известных параметров профилей для заданных размеров кристаллитов и микродеформаций к измеряемым на экспериментальной дифрактограмме физическим профилям.

Для интерпретации дифрактограмм объектов, дающих сложные дифракционные картины, формирующиеся в результате влияния нескольких факторов, хорошие перспективы имеет метод моделирования дифракционных картин наноструктурированных систем. Метод базируется на расчете теоретической рентгенограммы при определенных значениях микроструктурных параметров (размер кристаллитов, их форма, величина микродеформаций, плотность дефектов упаковки, когерентный способ стыковки наноблоков).

При исследовании нанокристаллических материалов, в той или иной мере используются все отмеченные методики. Однако основной массив публикуемых данных, касающихся микроструктуры исследуемых объектов, содержит значения ОКР (размер кристаллитов), полученных по формуле Шеррера из уширения дифракционного профиля одиночных отражений. Выбор такого подхода обусловлен следующим:

а) формирование наносплавов при термолитизе соединений-предшественников не приводит к значительным микроискажениям решетки. Расчеты, в большинстве случаев, дают значения  $\langle \Delta d/d \rangle$  не превышающие 0,1-0,2 %. Тогда, как образцы наносплавов, полученные механосинтезом имеют величину микроискажений более 1-2 %.

б) для решения большинства исследовательских задач вполне достаточно знать и сопоставлять сравнительные размеры частиц, получающиеся в различных экспериментах и отслеживать их изменение в ходе обработки;

в) довольно часто, на уширение дифракционного профиля оказывает влияние неоднородность по составу всей совокупности частиц. Иными словами, суммарный дифракционный профиль является суперпозицией пиков от двух или нескольких твердых растворов, мало различающихся по составу, и соответственно, по параметрам элементарных ячеек (ПЭЯ). Данный фактор может вносить заметные погрешности в определяемые с помощью любого из описанных алгоритмов значения ОКР и другие параметры микроструктуры, что лишает смысла проведение комплексного анализа всей дифрактограммы. Это вынуждает относиться к значениям ОКР, определенным рентгеновским методом, как к оценочным и перейти к упрощенной процедуре их определения.

Несмотря на упрощение процедуры оценки размера кристаллитов, описанный подход оказывается вполне адекватным. Средний размер частиц, определенный с помощью сканирующей либо просвечивающей микроскопии, лишь незначительно (на 30-100 %) превышает размер ОКР, определенный рентгеновским методом. Превышение значений, получаемых из данных электронной микроскопии, над значениями получаемыми методом РФА является вполне закономерным явлением, учитывая, что частицы, видимые в микроскоп, могут состоять из нескольких кристаллитов (рис. 3.1).

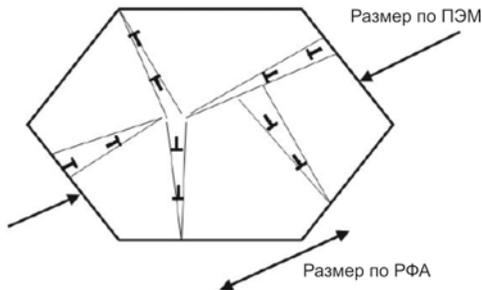


Рис. 3.1. Схематическое представление ячеистой структуры с малой ориентацией субзерен

Одной из принципиально важных задач рентгеноструктурного анализа является определение состава твердых растворов как в однофазных, так и в неоднородных образцах. Широко практикуемая методика опирается на

прецизионное определение ПЭЯ для каждой фазы и применение правила Вегарда:

$$a = x_A a_A + (1-x_A) a_B,$$

где  $x_A$  – мольная доля компонента А,  $a_A$  и  $a_B$  – ПЭЯ компонентов А и В соответственно.

Для твердых растворов образованных на основе некубических, либо неизоструктурных компонентов используют правило Ретгерса-Зена:

$$V/Z = x_A V_A/Z_A + (1-x_A) V_B/Z_B,$$

где  $V$  – объем кристаллической ячейки,  $Z$  – количество атомов в ячейке.

Во многих литературных источниках отношение  $V/Z$  определяется, как удельный объем атомов в твердом растворе. Оба правила базируются на предположении аддитивного хода изменения среднего размера атомов в твердых растворах замещения. На практике же экспериментальные данные весьма часто, если не в большинстве случаев, имеют положительное, либо отрицательное отклонение от прямолинейной зависимости. Поэтому, состав определяется с помощью градуировочных кривых: зависимость параметра кристаллической ячейки от состава, либо зависимость удельного атомного объема от состава. Градуировочные кривые строятся по экспериментальным значениям ПЭЯ для однофазных твердых растворов известного состава приведенным в доступных литературных источниках либо полученным в собственных исследованиях. В тех случаях, когда такие данные не доступны, значения состава устанавливаются по прямолинейным зависимостям Вегарда или Ретгерса-Зена. Установленный таким образом состав считается «оцененным». Достоверность полученных таким образом значений составов твердых растворов подтверждается данными локальной энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на ПЭМ и СЭМ, а также результатами химического анализа однофазных образцов.

Точность определения состава твердого раствора (рассмотрен пример твердых растворов на основе двух ГЦК компонентов) рентгенографическим методом зависит от точности определения параметров кристаллической решетки ( $\delta a/a$ ), наклона градуировочной кривой ( $da/dc$ , где  $da$  изменение ПЭЯ, а  $dc$  изменение состава), который задается разностью параметров компонентов ( $\Delta a = a_A - a_B$ ), а также от точности определения состава однофазных образцов, используемых при построении градуировочного графика.

В большинстве образцов параметр кристаллической решетки определялся с абсолютной погрешностью  $\pm 0,002 \text{ \AA}$ , т.е.

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{1}{a * 500}.$$

Так как при приготовлении однофазных образцов для целей градуировки потери вещества практически отсутствуют, то точность определения их

концентраций определяется погрешностью взвешивания исходных навесок и в большинстве случаев не превышает 0,1 ат.%. Если этой погрешностью пренебречь, то  $\delta c$  – абсолютная ошибка, с которой можно установить состав твердого раствора рентгеновским методом определяется из выражения

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{\delta a}{\delta c} \cdot \frac{\delta c}{a} = \frac{1}{a * 500},$$

так что

$$\delta c = \frac{a}{a * 500(da/dc)} = \frac{1}{500 * da/dc} = \frac{dc}{500 * da}.$$

Инструментальные погрешности определения состава твердых растворов для некоторых систем даны в табл. 3.1.

Для твердых растворов на основе неизоструктурных металлов погрешность определения состава анализируется подобным образом и имеет тот же порядок величины.

В конкретных примерах учитывается влияние на точность определения ПЭЯ значительного уширения и асимметрии рефлексов.

Таблица 3.1.

Инструментальная погрешность определения состава твердых растворов методом РФА

Система	Au-Pt	Au-Ni	Ag-Cu	Pd-Ir	Pt-Rh
$\Delta a, \text{Å}$	0,156	0,555	0,471	0,051	0,119
$\delta c, \text{ат.}\%$	1,30	0,36	0,42	3,92	1,68

### 3.4. Эталоны

Для повышения точности определения ПЭЯ используют эталоны. Погрешность измерения их ПЭЯ должна быть гораздо ниже, чем предполагаемая погрешность измерения исследуемого вещества. Такие измерения обычно проводят на монокристаллах. Вот ПЭЯ некоторых эталонов Национального института стандартов и технологий США:

Si (SRM 640c)	$a = 5,431195(9) \text{ Å}$ ;
LaB <sub>6</sub> (SRM 660a)	$a = 4,15692(1) \text{ Å}$ ;
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SRM 676)	$a = 4,75919, c = 12,99183 \text{ Å}$ ,

где SRM – Standard Reference Materials.

Перед проведением собственных экспериментов выбирают подходящий и доступный эталон (например, кварц) и по известным значениям

ПЭЯ вычисляют идеальные (теоретические) положения дифракционных отражений  $2\theta_{\text{выч}}$ . После проведения съемки и нахождения  $2\theta_{\text{экс}}$  вычисляют поправки  $\Delta 2\theta$ . Эта процедура называется калибровкой гониометра.

При использовании внешнего эталона съемку дифрактограммы (или ее определенного участка) проводят в тех же самых условиях, при которых была проведена съемка исследуемого образца. При этом, оба образца должны быть приготовлены с применением стандартных держателей (кварцевых кювет или колец). Основная неконтролируемая ошибка может быть связана с разницей в проникновении рентгеновских лучей вглубь исследуемого образца и эталона. При использовании внутреннего эталона, его смешивают с образцом, в результате смесь характеризуется общим коэффициентом  $\mu$  и неконтролируемая ошибка устранивается.

### Литература к разделу 3

1. *Williamson G.K., Hall W.H.* // Acta Metall. – 1953. – V. 1, № 1. – P. 22-31.
2. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. – М.: Мир, 1977. – Т. 2. – 472 с.
3. *Тейлор А.* Рентгеновская металлография. – М.: Металлургия, 1965. 664 с.
4. *Уманский Я.С.* Рентгенография металлов и полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. 496 с.
5. *Цыбуля С.В.* Рентгеноструктурный анализ нанокристаллов: развитие методов и структура метастабильных состояний в оксидах металлов нестехиометрического состава: Автореферат дисс. д-ра физ.-мат. наук: 02.00.04. – Новосибирск, 2004. – 36 с.

## 4. ИНДИЦИРОВАНИЕ ДИФРАКТОГРАММ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Под индцированием понимают приписывание конкретных индексов  $hkl$  дифракционным отражениям с определенными значениями  $d_{\text{экс}}$ . Это очень важный момент исследования кристаллических веществ, особенно синтезированных впервые. Мы не будем описывать стратегии индцирования дифракционных картин монокристаллов, т.к. они заложены в программное обеспечение монокристалльных дифрактометров и вручную практически не используются.

### 4.1. Подходы к индцированию дифрактограмм

#### 4.1.1. Индцирование с известными параметрами элементарной ячейки

Если известны  $a, b, c, \alpha, \beta$  и  $\gamma$ , то межплоскостное расстояние  $d$  можно рассчитать по формуле:

$$\frac{1}{d^2} = \left[ \frac{h^2}{a^2 \cdot \sin^2 \alpha} + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{k^2}{b^2 \cdot \sin^2 \beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{l^2}{c^2 \cdot \sin^2 \gamma} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right] / (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) \quad (4.1)$$

В общем случае (случай триклинной сингонии) должны быть известны линейные и угловые ПЭЯ –  $a, b, c, \alpha, \beta$  и  $\gamma$ . Последовательно подставляя в формулу (4.1)  $hkl$  можно рассчитать все возможные межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  и выбрать из них совпадающие (с учетом погрешности измерений) с определенными  $d_{\text{эсп}}$ . Если все  $d_{\text{эсп}}$  удалось соотнести с вычисленными  $d_{hkl}$ , то процедура индирования считается выполненной.

#### 4.1.2. Индирование с неизвестными параметрами элементарной ячейки

Если вы не располагаете современными программами индирования дифрактограмм, то можете проверить исследованную фазу на принадлежность к высшим сингониям. Для этого используют строго определенные соотношения между  $d_{\text{эсп}}$ .

Для кубической ячейки уравнение (4.1) значительно упрощается:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2, \quad (4.2)$$

а для гексагональной:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2. \quad (4.3)$$

В результате отношения межплоскостных расстояний имеют определенные значения, по которым легко провести индирование.

$N$		1	2	3	4	5	6	7
$P_{\text{куб}}$	$d_{hkl}$	$d_{100}$	$d_{110}$	$d_{111}$	$d_{200}$	$d_{210}$	$d_{211}$	$d_{220}$
	$d_{hkl}/d_{100}$	1	0,71	0,58	0,50	0,45	0,41	0,35
ОЦК	$d_{hkl}$	$d_{110}$	$d_{200}$	$d_{211}$	$d_{220}$	$d_{310}$	$d_{222}$	$d_{321}$
	$d_{hkl}/d_{110}$	1	0,71	0,58	0,50	0,45	0,41	0,38
ГЦК	$d_{hkl}$	$d_{111}$	$d_{200}$	$d_{220}$	$d_{311}$	$d_{222}$	$d_{400}$	$d_{331}$
	$d_{hkl}/d_{111}$	1	0,87	0,61	0,52	0,50	0,43	0,40

ГПУ	$d_{hkl}$ $d_{hkl}/d_{100}$	$d_{100}$ 1	$d_{002}$ 0,94	$d_{101}$ 0,88	$d_{102}$ 0,68	$d_{110}$ 0,58		
-----	--------------------------------	----------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--	--

Указанные значения выполняются при любых параметрах указанных ячеек. Главное не пропустить первую линию, т. е. при съемке дифрактограммы захватить область малых углов  $\theta$ .

Наиболее простой способ индирования при неизвестных ПЭЯ – индирование по аналогии. При изучении высокосимметричных фаз (металлов, сплавов и др.) часто возникает ситуация, когда по общему виду дифрактограммы (даже, несмотря на значительное смещение линий) отражениям удается приписать индексы  $hkl$  по аналогии с похожей на нее дифрактограммой известной фазы. Иногда возникают ситуации, когда дифрактограммы в общих чертах схожи, но дифракционные линии расщеплены. Здесь можно попробовать использовать метод гомологии, т.е. рассматривать эту картину, как проявление деформации высокосимметричной ячейки в одном или нескольких направлениях. Здесь необходимо учитывать, что расщепление может быть связано и с неоднородностью образца, например, он содержит две кубические фазы с близкими ПЭЯ.

Гораздо более сложная ситуация возникает, если необходимо проиндексировать дифрактограмму низкосимметричной фазы. Несмотря на кажущуюся простоту (необходимо решить систему из шести уравнений (4.1) относительно  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ) проблема заключается в том, каким образом приписать индексы выбранным отражениям. Самый простой способ последовательно перебирать индексы, задав какие-то пределы изменений, например от  $-5$  до  $+5$ . Еще 20 лет назад эта задача часто была невыполнима, однако с приходом в лаборатории быстродействующих персональных компьютеров ситуация значительно улучшилась. Сейчас можно указать целый ряд доступных программ с различными стратегиями поиска - TREOR, ITO, DICVOL и др.

#### 4.2. Способы уточнения параметров элементарной ячейки

Можно указать три основных способа уточнения ПЭЯ: по одиночным линиям, МНК и полнопрофильное уточнение. В первом случае, учитывая что  $\Delta d$  уменьшается с ростом  $2\theta$ , необходимо использовать отражения на больших углах  $2\theta$  (так называемые дальние отражения). Среди них лучше выбирать наиболее интенсивные, т. к. на них можно точнее определить положение максимума. В случае кубической ячейки достаточно записать только одно отражение, определить значение  $2\theta$ , рассчитать  $d_{hkl}$  и по (4.2) перейти к  $a$ . Если потратить дополнительное время и провести съемку не-

скольких отражений ( $\geq 3$ ), то при определении  $a$  можно использовать метод наименьших квадратов.

Полнопрофильное уточнение применяют в случаях, когда известна кристаллическая структура. Далее будет описан способ построения теоретической дифрактограммы. Варьируя профильные параметры отражений достигают наилучшего соответствия с экспериментом, при этом ПЭЯ могут быть уточняемыми величинами. Важно отличать истинную точность определения ПЭЯ и среднеквадратичное отклонение, полученное в результате математических вычислений. Приводя результаты эксперимента в скобках после полученного значения, обычно приводят одну из этих величин.

Уравнение (3.1) дает возможность оценить погрешность измерения межплоскостного расстояния, связанную с положением линии и ошибкой  $\Delta 2\theta$ . Если не учитывать ошибку определения длины волны  $\lambda$ , то при переходе к оценке погрешности измерения параметра кубической элементарной ячейки по отражениям  $h00$  используют:

$$\Delta a/a = \Delta d/d.$$

Дальнейшее повышение точности измерений  $d$  и ПЭЯ связано с уменьшением погрешности  $\Delta 2\theta$ . Для этого используют эталоны, т. е. образцы с точно известными значениями  $d$  или ПЭЯ.

## 5. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ МОНО-, ПОЛИ, И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

### 5.1. Методы расшифровки структуры на монокристаллах

Еще раз вернемся к рис. 2.5. Из-за равенства рассеивающих способностей атомов в вершинах ячейки и их центрах интенсивность отражения стала нулевой, соответствующие дифрагированные лучи погасили друг друга. Что будет если рассеивающие способности атомов не равны? На рис. 5.1 показана ячейка, центрированная атомами другого сорта.

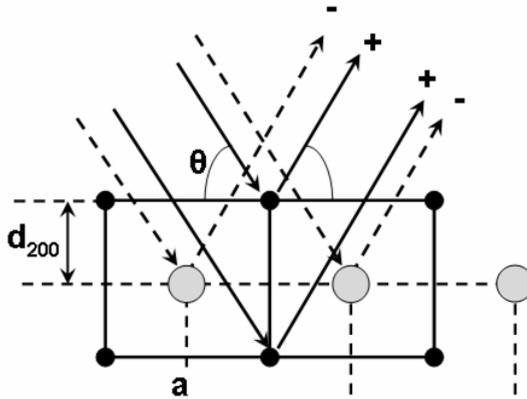


Рис. 5.1. Интенсивность отражения от семейства плоскостей (100) зависит от разницы рассеивающих способностей атомов (черных и серых)

Интенсивность отражения 100 зависит от разницы рассеивающих способностей атомов: чем она больше, тем больше интенсивность. В более сложных структурах положения атомов могут отклоняться от кристаллографических плоскостей, что также приведет к изменению их вклада в общую интенсивность отражения от конкретной плоскости  $hkl$ .

Распределение электронной плотности в кристалле связано с  $F_{obs}(hkl)$  зависимостью:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{obs}(hkl) \cdot \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)] \quad (5.1)$$

где  $V$  – объём ячейки. Но при этом:

$$F_{obs}(hkl) = |F_{obs}(hkl)| \cdot \exp[i\alpha(hkl)] \quad (5.2)$$

где  $\alpha(hkl)$  – фаза луча, а  $|F_{obs}(hkl)|$  – величина, получаемая экспериментально). Следовательно, для того, чтобы воспользоваться (5.1), кроме  $|F_{obs}(hkl)|$  надо знать и  $\alpha(hkl)$ , которая не поддается прямому экспериментальному измерению. В этом и заключается основная проблема – проблема начальных фаз. Если известны координаты атомов в элементарной ячейке  $(x_i, y_i, z_i)$ , то теоретическое значение  $|F_{calc}(hkl)|$  можно вычислить по формуле:

$$F_{calc}(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (5.3)$$

где  $N$  – число атомов в ячейке,  $f$  – атомные факторы рассеяния.

При решении проблемы начальных фаз используют два подхода. Первый (метод тяжелого атома или, как его еще называют, метод Паттерсона) основан на анализе функции межатомных векторов, которая, в отличие от (3), не зависит от фаз:

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{calc}(hkl)|^2 \cdot \exp[-i2\pi(hu + kv + lw)] \quad (5.4)$$

Однако ее анализ возможен лишь тогда, когда атомы достаточно различаются по числу электронов (т. е. рассеивающей способности) и количество атомов с высокой рассеивающей способностью невелико. Другой подход – прямой метод определения фаз наиболее сильных рефлексов – основан на статистических соотношениях между фазами:

$$D_{hkl} = D_{h'k'l'} + D_{h'+h, k'+k, l'+l} + 2\pi n, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.5)$$

которые выполняются с вероятностью тем большей, чем сильнее рефлексы, для которых определяются фазы. Метод тяжелого атома и прямой метод определения фаз (расшифровка кристаллической структуры) реализованы в программе SHELXS, использовавшейся для расшифровки кристаллических структур в данной работе.

Если (5.4) позволило определить координаты части атомов, то, используя (5.3), для каждого  $hkl$  можно найти фазу и величину  $F_{calc}(hkl)$ . После этого в (5.1) подставляют  $F_{obs}$ , полученные из эксперимента, с фазами, найденными для  $F_{calc}$  из (5.3), и получают электронную плотность. Затем пики электронной плотности интерпретируют как недостающие атомы и всю процедуру повторяют снова. Если же прямой метод дал фазы для некоторого числа отражений, по ним строят (5.1) и пики снова интерпретируют как атомы. После локализации всех атомов проводят уточнение их позиций, температурных факторов и значения шкального фактора  $K$  минимизацией функционала:

$$\Phi = \sum_{hkl} \left( |F_{obs}(hkl)|^2 - K |F_{calc}(hkl)|^2 \right)^2 \quad (5.6)$$

Метод минимизации функционала реализован в программе SHELXL-97, использовавшейся в данной работе для уточнения кристаллической структуры.

Критерием правильности расшифровки и качества уточнения структуры является значение фактора расходимости ( $R_f$ ):

$$R_f = \frac{\sum_{hkl} \|F_{obs}(hkl) - K|F_{calc}(hkl)|\|}{\sum_{hkl} |F_{calc}(hkl)|} \quad (5.7)$$

“Хорошими” считаются структурные данные, для которых значения  $R_f$  составляют 1-3% для структур “малых молекул” и 10-15% для макромолекул, например белков.

Так как исследуемые монокристаллы – малые объекты, линейные размеры кристаллов, годных для монокристалльного рентгеноструктурного анализа, находятся в диапазоне 0.005–0.5 мм, что можно представить уже практически точечным объектом, то и область облучения рентгеновскими лучами оказывается довольно малой, по сравнению с облучаемой поверхностью в методе порошка. Таким образом, мы приходим к требованиям, предъявляемым к излучению, падающему на образец. Оно должно быть:

а) достаточно интенсивным для получения дифракционной картины от практически точечного, в масштабах прибора, образца;

б) малорасходящимся. Для создания «параллельного пучка» используют монохроматор (вырезает определенную составляющую характеристического излучения рентгеновской трубки) и коллиматор. Применение фокусирующего коллиматора приведет и к усилению интенсивности пучка;

Геометрия гониометра, должна позволять поворачивать исследуемый кристалл по трем независимым осям. Это необходимо для измерений интенсивностей отражений в максимально полной сфере при любом типе детектора: точечный, линейный или двухкоординатный. Так, детектор в камере Гинье, позволяет за один прием получить дифракционную информацию о ~90% рефлексов кристалла.

Стратегия работы практически не зависит от типа детектора. Процесс рентгеноструктурного анализа состоит из нескольких главных стадий: поиск кристалла удовлетворительного качества, ориентировка его относительно геометрических осей прибора (нахождение кристаллической ячейки и ее ориентации в трехмерном пространстве), сбор данных, обработка полученного массива и, собственно, расшифровка.

Как видим, ничего сложного для понимания, но при этом почти на каждом этапе нас могут подстерегать трудности. Самой главной трудностью здесь является процесс выбора кристалла, так как от его качества зависит около 90% успешного «решения» структуры, то есть и качество рентгеноструктурного эксперимента, и точность полученных в итоге данных.

Обычно кристалл для эксперимента отбирается с помощью оптического микроскопа, в некоторых случаях необходимо использовать плоско поляризованный свет для выбраковки прозрачных сросшихся кристаллов, грани срастания которых не обнаружимы в потоке обыкновенного света. Так, попадая в поток плоско поляризованного света, такие сrostки при повороте их относительно источника освещения будут бликовать по границам срастания, то есть будут неподходящими для наших целей.

Кристаллик выбирается наиболее «красивым». Что включается в это понятие? Прежде всего, ровные грани роста кристалла, то есть без наростов. Дальше необходимо повертеть кристаллик, используя разнообразные приспособления для манипуляций с такими малыми объектами, чаще всего используются разнокалиберные иглы (рис.5.2).



Рис. 5.2. Типичный набор манипуляторов, используемых кристаллографом, занимающимся отбором монокристаллов для РСА.

Отобранный по всем правилам кристаллик надо приклеить на стеклянную палочку диаметра 0,02–0,04 мм, желательно сделанную из «легкого» литиевого стекла – для уменьшения эффектов рассеяния рентгеновского излучения твердым телом, при этом палочка уже должна быть закреплена клеем, воском или пластилином в специальном держателе, который потом крепится на гониометрической головке (рис. 5.3).

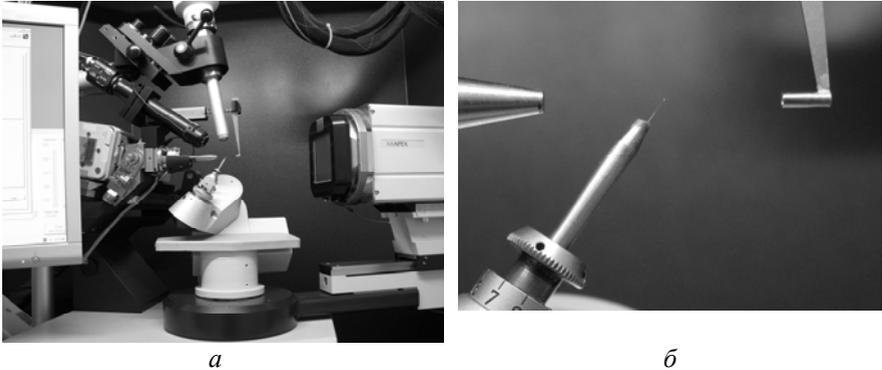


Рис. 5.3. Общий вид установленного кристалла на приборе Bruker X8APEX (*а*) и увеличенное изображение вкладыша гониометрической головки с наклеенным на стеклянную палочку кристаллом (*б*).

Как правило, оптического отбора кристалла не хватает, чтобы с уверенностью сказать, что отобранный кристалл является монокристаллом и, соответственно, было бы нецелесообразно тратить время на полный рентгеноструктурный анализ непригодного объекта. Для приборов, оснащенных точечными детекторами производится краткое исследование его с помощью камеры Лауэ или двухкоординатного детектора, в случае прибора, уже оснащенного двухкоординатным детектором, Image Plate или CCD, в наличии дополнительных приспособлений для определения качества кристалла необходимости нет.

Подготовленный кристалл помещается на гониометр, центрируется в оптическом центре прибора и проверяется снятием одного или двух фреймов, так мы будем далее называть дифракционную картину, полученную с помощью двухкоординатного детектора. По виду рефлексов (их форме, регулярности распределения на картинке, удвоению, уширению, вплоть до превращения точечных рефлексов в сплошные линии) на фрейме можно сделать предположение о целостности кристалла – если отсутствуют сателлитные рефлексы вокруг основных отражений (рис. 5.4 *а, б*).

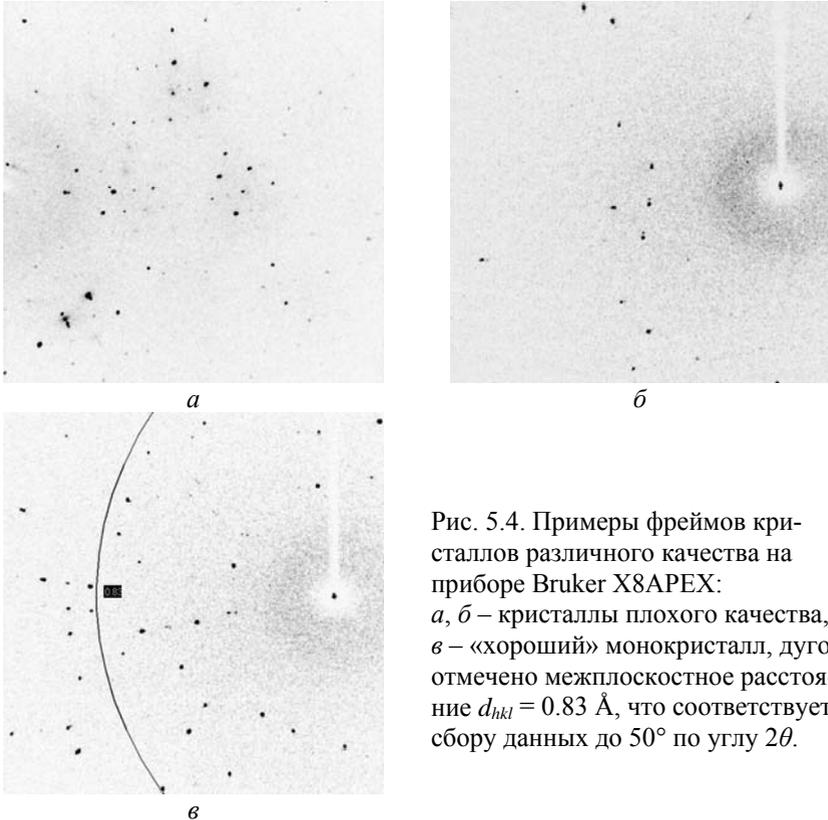


Рис. 5.4. Примеры фреймов кристаллов различного качества на приборе Bruker X8APEX:  
*a*, *б* – кристаллы плохого качества,  
*в* – «хороший» монокристалл, дугой отмечено межплоскостное расстояние  $d_{hkl} = 0.83 \text{ \AA}$ , что соответствует сбору данных до  $50^\circ$  по углу  $2\theta$ .

Если нас удовлетворяет дифракционная картина в одном направлении, то мы поворачиваем кристалл на  $90^\circ$  относительно оси вращения гониометрической головки и получаем второй проверочный фрейм. Бывает так, что в одном направлении кристалл вроде бы дает относительно удовлетворительную дифракцию, но в перпендикулярном направлении мы видим «плохую» картину. Чаще всего такая ситуация складывается с пластинчатыми и игольчатыми кристаллами. Следовательно, мы снова возвращаемся на стадию визуального отбора под микроскопом.

Предположим, что мы действительно отобрали хороший кристаллик. Дальше запускается первый этап эксперимента – определение параметров кристалла ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ , углов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и ориентации полученной трансляционной ячейки кристалла относительно геометрических осей прибора). Проверяем полученную элементарную ячейку на возможный переход в более высокую симметрию. Заметим, что это предположение может оказаться оши-

бочным, в силу возможного соответствия метрики кристалла более высокой сингонии, но при этом отсутствии необходимых элементов симметрии, например, когда мы встречаемся с псевдоромбическими кристаллами, то есть углы полученной элементарной ячейки близки к  $90^\circ$ , но необходимы ося 2 или плоскости в двух независимых направлениях из трех нет.

Получив параметры ячейки исследуемого кристалла, нелишним будет оценить возможность помещения формульной единицы в объем элементарной ячейки и проверить наличие близких параметров по базам структурных данных, неорганической Inorganic Crystal Structure Database, официальный сайт <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>, и органической Cambridge Structural Database, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>. Большая доля вероятности, что что-то похожее по параметрам найдется, но необходимо удостовериться, что чего-то схожего по химическому составу в базе с подобными параметрами нет. Это значительно экономит драгоценное приборное время.

Основной задачей следующего этапа является измерение с максимальной точностью интенсивностей отражений и получение массива данных  $\{I_{hkl}\}$ : для точечного детектора это производится отдельным сканированием каждого рефлекса, для двухкоординатного детектора, как правило, идет сканирование пространства путем качания кристалла вокруг оси гониометрической головки на  $0.5^\circ$ , собирая таким образом информацию о всех, попадающих в этот интервал углов рефлексах, с последующим интегрированием полученных экспериментальных данных по всем фреймам.

По окончанию процесса измерения интенсивностей переходим к обработке экспериментальных данных, расшифровке и уточнению структуры. Зачастую обработка данных проводится по стандартным программам, поставляемым вместе с прибором. Дополнительных набор программного обеспечения можно скачать со специального сервера Международного союза кристаллографов, <http://www1.iucr.org/sincris-top/logiciel/>. При необходимости проводится коррекция интенсивностей на разложение кристалла в процессе эксперимента, на поглощение излучения в кристалле, усреднение эквивалентов.

После обработки экспериментальных данных приступают к расшифровке структуры. Большинство кристаллографов пользуются программным комплексом, который разработал и значительно улучшил за 20 с лишним лет эксплуатации G.M. Sheldrick, <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/>. Расшифровка структуры заключается в построении карты распределения электронной плотности в элементарной ячейке кристалла и в определении по пикам на этой карте координат атомов.

Если кристалл мы выбрали хороший, то проблем с расшифровкой структуры не бывает. В первичном синтезе, как прямыми методами, так и функцией Паттерсона, мы можем присвоить части пиков электронной плотности значения атомов, таким образом задав часть структуры. Далее следуют итерационные стадии уточнения, когда строятся разностные карты электронной плотности, то есть из реальной картины вычитается уже заданная атомами часть, а оставшаяся картина вторично анализируется, и снова находятся остаточные пики.

Для рутинного определения структур важны поправки на поглощение и экстинкцию. Последняя учитывается обычно методом, предложенным Ларсоном [1], основанным на включении эмпирического коэффициента экстинкции  $g$  в уточнение методом наименьших квадратов (МНК):

$$F_{calc}^* = g \cdot F_{calc} \cdot \left[ 1 + \frac{0.001 \cdot F_{calc}^2 \cdot \lambda^3}{\sin(2\theta)} \right]^{-\frac{1}{4}} \quad (5.8)$$

где  $F_{calc}^*$  – вычисленная структурная амплитуда с поправкой на экстинкцию,  $F_{calc}$  – вычисленная структурная амплитуда,  $g$  – эмпирический коэффициент экстинкции,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $2\theta$  – угол отражения первичного пучка.

Для учета поглощения, особенно важного для исследования кристаллов, содержащих тяжелые атомы, необходимо знать путь падающего и отраженного пучка в кристалле:

$$\chi = \exp[-\mu(S_{in} + S_{out})] \quad (5.9)$$

где  $S_{in}$ ,  $S_{out}$  – путь падающего и отраженного пучка.

Существует несколько приемов введения поправки на поглощение, в том числе:

1) усреднение эквивалентных отражений – программный комплекс SADABS;

2) для сферических кристаллов поправку можно вычислить аналитически [2], исходя из их радиуса;

3) предложенный Уокером и Стюартом метод (программа DIFABS), основанный на анализе расхождений между наблюдаемой ( $F_{obs}$ ) и вычисленной ( $F_{calc}$ ) структурными амплитудами и аппроксимации их уточняемыми в ходе МНК коэффициентами (которые эффективно описывают форму кристалла);

4) метод азимутального сканирования, реализованный в программе TAPER/XTL [3], основанный на измерении интенсивностей отражений при повороте кристалла вокруг нормали к отражающей плоскости ( $\psi$ -кривая);

5) метод аналитического или интегрального вычисления пути падающего и отраженного пучка в кристалле на основании знания реальной огранки кристалла (индексов Миллера граней и расстояний между гранями в мм). Он реализован в программе SHELX-76/YANX [4].

Структура называется решенной, когда величина остаточных пиков не превышает 10% от атомного номера самого многоэлектронного элемента в кристалле. Например, для соединений, в которых самыми тяжелыми атомами являются  $3d$ -металлы, допустимая величина остаточных электронных пиков колеблется в интервале  $0 \div 2.5 e/\text{\AA}^3$ . Понятно, что при этом структура должна представлять собой реально существующее химическое вещество, либо сокристаллизат различных химических веществ. Что это обозначает? А то, что длины связей, величины углов между связями должны не противоречить сумме имеющихся знаний о структуре материалов, а если есть некоторое противоречие, то оно должно быть доказано другими методами исследования, как физическими, так и химическими.

## 5.2. Полнопрофильный анализ дифрактограмм поликристаллов

Если экспериментальную дифрактограмму удалось проиндексировать, т. е. определить параметры элементарной ячейки и установить пространственную группу, то после выделения одиночных отражений (декомпозиции) и вычисления их интенсивностей, можно перейти к величинам  $|F|^2$  (учитывая фактор повторяемости) и попробовать провести расшифровку кристаллической структуры, используя соответствующие программы. В принципе для этой цели подходят даже программы расшифровки по данным исследования монокристаллов. Такой подход называют методом интегральных интенсивностей, его применяют для не очень сложных случаев.

В 1969 году Ритвельд предложил не разделять профиль экспериментальной дифрактограммы на отдельные рефлексы, а использовать его весь целиком. При наличии подходящей стартовой модели структуры можно построить теоретическую дифрактограмму и провести сравнение с экспериментальной. Меняя параметры исходной модели – координаты и тепловые параметры атомов – можно добиться наилучшего совпадения профилей. Такой подход в литературе называют полнопрофильным анализом или методом Ритвельда. В список уточняемых параметров, наряду с координатами атомов, тепловыми факторами и ПЭЯ, входят переменные, характеризующие профиль, преимущественную ориентацию, фон и др. В

отличие от уточнения структуры по интегральным интенсивностям отражений, в этом методе сопоставление расчета и эксперимента идет по всем экспериментальным точкам дифрактограммы. Для оценки достоверности получаемых данных используют очень большое число критериев, при работе с конкретной программой следует ознакомиться с ее описанием (мануалом) и четко представлять себе о каких величинах идет речь.

Сравнивая объемы экспериментальной информации моно- и поликристаллов, надо признать, что последние значительно проигрывают. Хотя новые подходы к разделению налагающихся рефлексов и позволяют набирать сотни отражений, это позволяет решать лишь не очень сложные структуры, где число уточняемых структурных параметров не превышает 30. Для более сложных структур обычно удается локализовать тяжелые атомы, а дальнейшее продвижение зависит от квалификации исследователя. Для таких структур важно на первых стадиях расшифровки определить общий мотив построения структуры, что позволяет в ряде случаев правильно выбрать пространственную группу и задать стартовую модель. После этого можно использовать полнопрофильное уточнение.

### Литература к разделу 5

1. *Larson A.C.* Inclusion of secondary extinction in least-squares calculations // *Acta Cryst.* – 1967. – Vol. 23. – p. 664-665.
2. *International Tables for X-Ray Crystallography.* Vol. 4. – Birmingham: Kynoch Press, 1974.
3. *XTL Structure Determination System.* 1973, Syntex Analytical Instruments: Cupertino, CA, USA.
4. *Герп Р.Г., Яновский А.И., Стручков Ю.Т.* Совершенствование системы кристаллографических программ в лаборатории рентгеноструктурного анализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова АН СССР // *Кристаллография.* – 1983. – Т. 28, № 5. – с. 1029-1030.
5. *Чернышев В. В.* // *Изв. АН. Серия химическая.* – 2001. – № 12. – С. 2171 – 2190.

## 6. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

### 6.1. Современные базы данных

Рентгенографические данные (межплоскостные расстояния и относительные интенсивности отражений) для впервые изученных фаз, начиная с 1945 года, стали заносить в картотеку ASTM (Американское общество ис-

пытаний материалов). В карточку обязательно включали предполагаемую формулу соединения, при этом другие сведения (параметры элементарной ячейки, число формульных единиц и пр.) могли отсутствовать. Со временем появлялись более полные данные, их также вносили в картотеку, но уже под новым номером. Для координации усилий многих экспериментаторов был создан Объединенный комитет по порошковым дифракционным стандартам (JCPDS), сейчас он называется Международным комитетом по дифракционным данным – ICDD (International Committee of Diffraction Data).

В настоящее время наиболее полной базой рентгенографических данных является картотека PDF (Powder Diffraction Files). Данные получены ICDD из публикаций в научных журналах, тезисов конференций, частных сообщений и по системе индивидуальных грантов. Значительное увеличение происходит за счет дифрактограмм, вычисленных по рентгеноструктурным данным исследования монокристаллов. Наличие такой единой базы данных позволяет экспериментатору проводить анализ изученного образца по полученному массиву –  $d_i, I/I_0$ . Для каждой кристаллической фазы такой массив является уникальным (аналогично узору на пальце). Если образец содержит нескольких фаз, то дифрактограмма будет суперпозицией индивидуальных дифрактограмм. Процедура сопоставления экспериментальных и картотечных массивов  $d_i, I / I_0$  называется рентгенофазовым анализом (РФА).

## 6.2. Рентгенофазовый анализ

Под фазой понимают термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний этого же вещества. Иногда неравновесное метастабильное состояние вещества также называют фазой (метастабильной). Различные кристаллические фазы могут отличаться друг от друга типом кристаллической структуры, электропроводностью, электрическими и магнитными свойствами и т. д. Причем разные кристаллические фазы могут иметь один и то же состав (например, графит, алмаз, фуллерен), их называют полиморфными модификациями. Для рентгенографии существенным моментом является отличие кристаллических структур, именно это приводит к разнице дифракционных картин.

Успех РФА зависит от точности измерений. Несмотря на кажущуюся простоту получения данных на современном оборудовании, большое количество публикуемых рентгенографических данных не удовлетворительно по качеству. Не следует рассчитывать на успех идентификации, если и экспериментальные и справочные данные низкого качества. Редакторская груп-

па ICDD проводит тщательную проверку поступающих данных, а также перепроверяет уже внесенные в картотеку сведения с целью выяснения их качества. Карточки PDF по достоверности приведенных в них данных делят на несколько групп: высокой достоверности, помеченные звездочкой «\*», средней – «i», низкой – «o» и не аттестованные – без символа.

Не все карточки с одинаковым успехом могут быть использованы при дальнейшей работе, например, для проведения РФА они должны удовлетворять ряду условий. Данные должны быть получены на хорошо изученном, аттестованном образце. Элементный состав должен быть установлен химическим анализом. Сильные и средние по интенсивности линии должны разрешаться (т. е. разделяться), если расстояние между ними больше  $0,2^\circ 2\theta$ . Интенсивности дифракционных линий должны быть измерены количественно. Особое внимание обращают на необходимость экспериментального уменьшения преимущественной ориентации кристаллитов.

Поиск подходящих фаз в картотеке PDF можно вести как в ручном, так и в автоматическом режиме. Рассмотрим основные особенности обоих случаев.

*Ручной режим.* Пусть имеется массив экспериментальных значений  $d_i$ ,  $I/I_0$ . Он мог быть получен в результате обработки одиночных рефлексов. В случае сложной дифрактограммы могла быть проведена декомпозиция, т. е. разделение всей дифрактограммы на отдельные рефлексы. Эта процедура проводится по специальным программам (например, WINFIT), причем знание параметров элементарной ячейки не обязательно. В результате обработки выделенных пиков также формируется массив экспериментальных значений  $d_i$ ,  $I/I_0$ . Если есть предположение о том, с какой фазой вы имеете дело, то можно воспользоваться алфавитным указателем (Alphabetical Index), в котором фазы расположены согласно присутствующим в них элементам. За формулой следуют характеристики трех первых наиболее сильных рефлексов и номер карточки, где можно посмотреть всю дифрактограмму. Если состав фазы не известен, то используют указатель Ханавальта, где все карточки отсортированы согласно положениям восьми наиболее интенсивных отражений, начиная с  $I/I_0 = 100\%$  и далее в порядке убывания. Если после сравнения с картотечными данными найденной фазы на экспериментальной дифрактограмме остаются «лишние» линии, то процедуру повторяют для них. Таким образом, можно установить многофазность образца. Из-за сильно возросшего объема картотеки ручной поиск сейчас используют только в достаточно простых случаях, на смену указателям приходят компьютерные программы.

*Автоматический режим.* Современные программы РФА (например, SEARCH-MARCH) не требуют предварительной обработки дифрактограммы. Они сами проведут поиск одиночных отражений и предложат стартовый вариант, который можно вручную поправить, добавив или исключив какие-то отражения. В качестве дополнительной информации можно указать предполагае-

мый состав образца. После поиска программа выдает несколько наиболее подходящих фаз.

На конечном этапе проведения РФА экспериментатор должен выбрать конкретный вариант с учетом всей имеющейся у него информации и предшествующего опыта. Например, при примерном равенстве интенсивностей отражений межплоскостные расстояния могут заметно различаться. Если есть уверенность в точности проведения эксперимента, а карточка надежная, то это может свидетельствовать о том, что состав изученной фазы немного отличается. Такая ситуация довольно часто возникает при исследовании твердых растворов, например сплавов. В этом случае требуется провести индентификацию дифрактограммы, т. е. приписать отражениям индексы  $h$ ,  $k$ ,  $l$  и уточнить параметры элементарной ячейки. Состав фазы может быть определен по данным других независимых методов (например, рентгеновский флуоресцентный элементный анализ, химический анализ и др.). В некоторых несложных случаях удается провести уточнения структуры методом рентгеноструктурного анализа поликристаллов.

Если образец содержит несколько фаз, то обычно удается зафиксировать только те, которые присутствуют в наибольшем количестве. Доказательством наличия примесной фазы может служить хорошее совпадение характеристик  $d_i$ ,  $I/I_0$  нескольких (иногда двух-трех) ее самых интенсивных линий.

Под чувствительностью РФА понимают минимальное количество фазы в смеси, дающее достаточное количество характерных линий для определения данной фазы. В различных случаях чувствительность даже для одной и той же фазы будет различной. Во-первых, она зависит от количества и характеристик изучаемой смеси: дисперсности частиц анализируемой фазы, коэффициентов поглощения всех фаз и др. Далее, важен способ приготовления образца, рыхлый образец приведет к уширению отражений и снижению чувствительности. Отсутствие достаточной статистики в распределении частиц анализируемой фазы по различным ориентациям может привести к тому, что фаза вообще не будет обнаружена. С другой стороны, наличие преимущественной ориентации кристаллитов приведет к завышенному значению. Для увеличения числа ориентаций кристаллитов применяют специальные способы приготовления образца и съемку с вращением образца в собственной плоскости. Другим важным фактором является доступное время на проведение эксперимента, здесь наиболее значимы характеристики используемого прибора (мощность трубки, наличие монохроматора и др.). При малых количествах предоставленного вещества съемка на серийных дифрактометрах бессмысленна. Современные дифрактометры, использующие синхротронное излучение и позиционно-чувствительные детекторы, позволяют даже в самых сложных случаях повысить чувствительность до 0,1–0,5 %.

#### 6.4. Количественный рентгенофазовый анализ

Если процедура проведения качественного РФА была успешной и все отражения дифрактограммы отнесены определенным кристаллическим фазам, то можно определить их количественное (массовое или объемное) соотношение. Такую процедуру называют количественным рентгенофазовым анализом. Анализ основан на сравнении интенсивностей линий разных фаз друг с другом. Если кристаллические структуры всех обнаруженных в образце фаз известны, то можно построить соответствующие теоретические дифрактограммы. Одной из наиболее простых и доступных компьютерных программ является POWDER CELL. Программа позволяет построить суммарную теоретическую дифрактограмму для любого соотношения фаз. При обработке экспериментальной дифрактограммы, соотношения фаз уточняется автоматически. К достоинствам POWDER CELL следует отнести дружественный интерфейс, возможность уточнения структурных параметров (ПЭЯ, координат, заселенностей и тепловых факторов) и учет преимущественной ориентации.

Более сложная задача возникает, когда структуры найденных фаз не известны. Тогда можно использовать «корундовые числа». С некоторого времени картотека PDF стала требовать, чтобы описания всех вновь представляемых фаз сопровождалась такой характеристикой. Для этого экспериментатору необходимо приготовить смесь порошков исследуемой фазы и корунда в весовом соотношении 1:1. Естественно, при приготовлении необходимо учитывать такие факторы, как возможность образования преимущественной ориентации. Как показывает практика исследований поликристаллических образцов в геометрии Дебая-Шеррера, она более пригодна для определения относительных интенсивностей отражений. После записи дифрактограммы вычисляют отношение интенсивности сильнейшей линии анализируемой фазы к интенсивности сильнейшей линии корунда –  $I/I_C$ . Такие значения доступны для достаточно большого числа фаз. В англоязычной литературе за этим методом закрепилось название RIR (reference intensity ratio).

Если  $I/I_C$  исследуемых фаз неизвестны, то можно использовать любое однофазное вещество (эталон) с близким коэффициентом поглощения. Хорошо, если у эталона есть интенсивная линия вблизи сильнейшей линии анализируемой фазы, тогда готовят ряд смесей (порошки должны быть достаточно измельчены и тщательно перемешаны), состоящих из анализируемой фазы и эталона, проводят съемки и строят градуировочный график. Этот метод называют методом подмешивания. У этого метода есть много разновидностей, например, метод гомологических пар, когда следят за

парой равных по интенсивности отражений, принадлежащих разным фазам. Основным неудобством подобных методов является необходимость приготовления серии смесей, для этого обе фазы должны быть доступны в чистом виде. При исследовании смесей, состоящих из трех и более фаз такие методы, как правило, не применяют.

Имеется множество доступных программ, которые позволяют проводить все этапы рентгенографического анализа поликристаллов, включая: нахождение положений и интенсивностей пиков, качественный РФА, непрофильное уточнение и количественный РФА.

### Литература к разделу 6

1. Зевин Л. С., Завьялова Л. Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. – М.: Недра, 1974. – 184 с.
2. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 232 с.
3. Плясова Л. М. Введение в рентгенографию катализаторов. – Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 2001. – 69 с.
4. Klug H. P., Alexander L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. – N.Y.: J.Willey, 1974. – 966 p.
5. <http://www.ccp14.ac.uk/index.html>
6. <http://www.iucr.org/iucr-top/>

## 7. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧ

### 7.1. Ход исследования монокристаллов

Итак, теорию мы уже изучили, получили на дифрактометре массив данных, обработали его. Что же теперь делать? Правильно, расшифровать.

Какую информацию можно получить из приготовленного на предыдущем этапе файла \*.ins? В качестве примера разберем поэтапно процесс расшифровки не особо сложной структуры цис-трис(1,1,1-трифлуоро-2,4-пентадионато)рутения(III).

```
TITL test in P2(1)/n
CELL 0.71073 8.6562 12.6941 17.8776 90.000 93.129 90.000
ZERR 4.00 0.0003 0.0003 0.0005 0.000 0.001 0.000
LATT 1
SYMM 0.5-X, 0.5+Y, 0.5-Z
SFAC C H O F RU
UNIT 60 48 24 36 4
TREF
HKLF 4
END
```

Как видим, здесь присутствует вся необходимая для первичного анализа информация: параметры ячейки и ошибки их определения (CELL и ZERR), тип ячейки Бравэ (LATT), количество формульных единиц на ячейку, пространственная группа, заданная в виде генерирующих ее операторов симметрии (SYMM), набор элементов (SFAC), составляющих структуру и количество атомов каждого элемента (UNIT) и формат \*.hkl файла, содержащего измеренные рефлексы (HKLF). То есть для расшифровки нам нужны только 2 файла с расширениями ins и hkl (названия должны совпадать). Запускаем, неважно через какой интерфейс, программу **xs** из комплекса SHELXTL, если ничего в файле инструкций не менять, то автоматически запускается решение модели структуры прямыми методами (при необходимости, в файл инструкций добавляется команда PATT 1). На выходе мы имеем файл \*.res, в котором содержится информация о пиках электронной плотности и возможно правильное автоматическое присвоение некоторым пикам атомных типов. Заметим, что автоматически виды атомов определяются правильно далеко не всегда, и этому не всегда нужно верить, а лучше лишний раз подумать над тем, что предложила «машина».

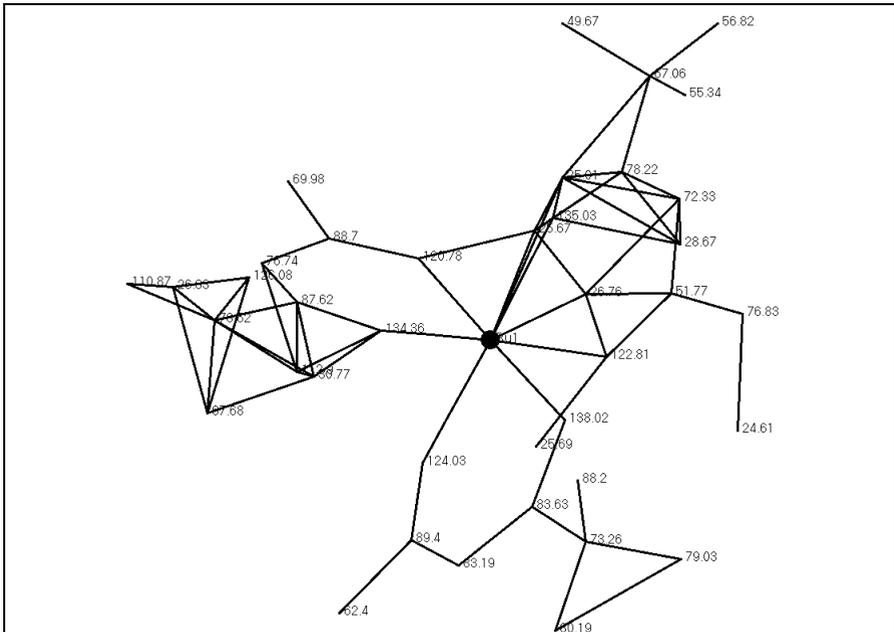


Рис. 7.1. Первый этап определения структуры. Определен только самый «тяжелый» атом Ru

Как мы видим, в автоматическом режиме имя присвоено только самому большому пику электронной плотности, **Ru**, но хочется сказать, что доверять автоматическому режиму надо не всегда – иногда это делается ошибочно, особенно в случае отсутствия тяжелых атомов в структуре, хотя и предполагалось из наличие на стадии синтеза вещества. Также хорошо видно, что основной мотив структуры понятен уже сейчас. При этом, числа рядом с максимумами электронной плотности не стоит понимать буквально – пока что это очень относительная величина. Главное, что мы можем уяснить из этой картины – это что есть много пиков примерно с одинаковым количеством электроном, что очень хорошо соответствует предварительным данным, так как наше соединение состоит из одного тяжелого атома рутения и большого количества атомов второго периода периодической системы – **C**, **O** и **F**. Присваивая имена пикам электронной плотности, мы создаем модель структуры, которую потом уточняем в программе **x1** все того же комплекса SHELXTL.

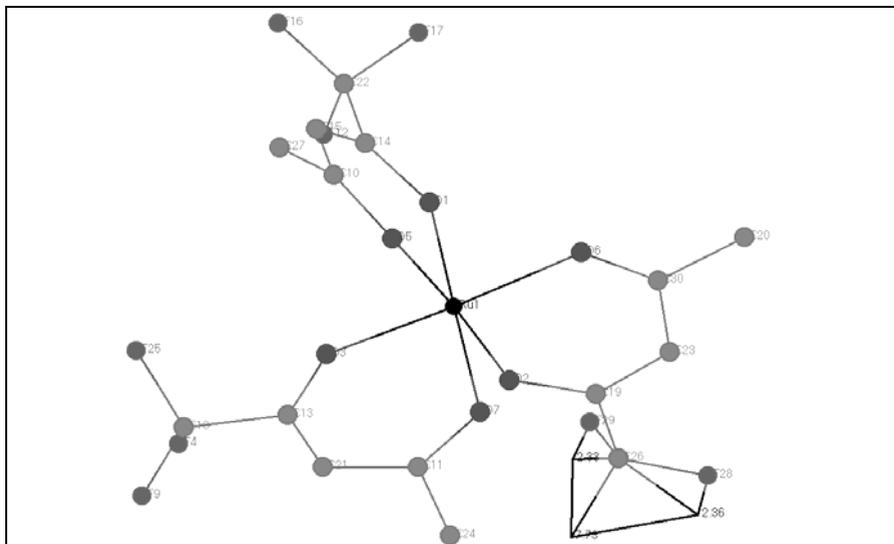


Рис. 7.2. Второй этап определения структуры. Показаны значения пиков электронной плотности

Обозначив часть пиков за атомы и уточнив полученную модель, мы получаем пики электронной плотности так называемого «разностного синтеза», наибольшими из которых являются пик в 7.73, 2.36 и 2.33. Понятно, что самый большой из полученных – есть атом фтора, его мы и обозначим.

После еще одной итерации уточнения модели и удостоверения в том, что остаточные пики электронной плотности не превышают  $2.5e$  по относительной шкале (при этом значение  $R1=0.1013$ ), мы можем приступить к введению в уточнение анизотропных смещений для атомов – постепенно, от самых тяжелых к легким.

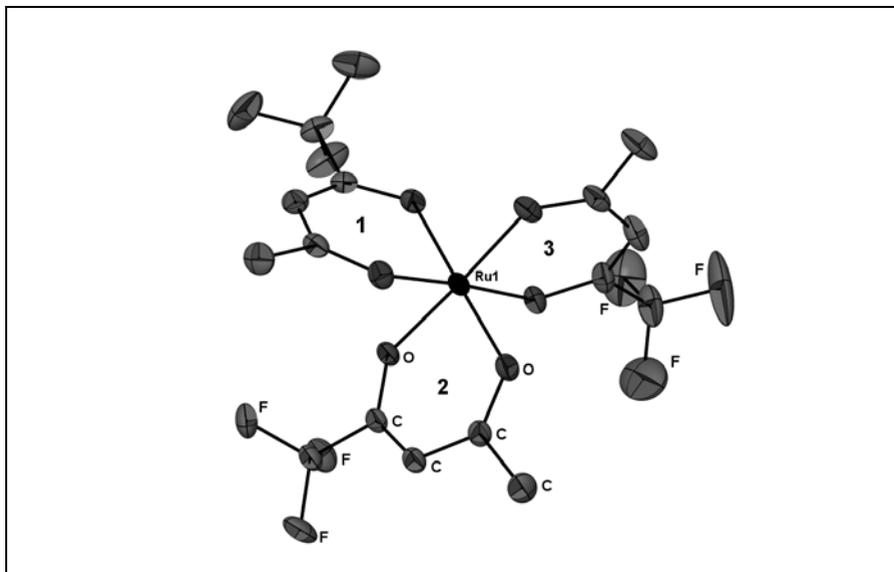


Рис. 7.3. Молекула *цис*-трис(1,1,1-трифлуоро-2,4-пентадионато) рутения(III). В лиганде 2 показаны обозначения всех неводородных атомов. Атомы H пока не определены

Если мы внимательно посмотрим на полученную картину, то можно заметить, что эллипсоиды теплового смещения атомов рутения, кислорода, углерода всех трех хелатных колец от расчетных мест выглядят соразмерными друг другу, а эллипсоиды смещения атомов фтора третьего кольца заметно больше остальных имеющихся в структуре ( $R1=0.0359$ ). Следовательно, позиции могут быть заняты атомами не полностью. Но ведь мы не можем облегчить позицию, не сказав, что в другом месте у нас имеется «остаток» этих атомов, иначе у нас не получится целой молекулы, а только ее «огрызок». Значит, где-то еще в структуре мы должны найти равноценные этим места, в которых мы можем локализовать оставшуюся часть атомов. Этот анализ производится на основе пиков остаточной электронной плотности и анализируя вид вытягивания эллипсоидов вдоль собственных

осей. Эту информацию мы можем почерпнуть из лог-файла программы уточнения (\*.xl или \*.lst):

Principal mean square atomic displacements U

0.0261	0.0215	0.0148	Ru1			
0.0311	0.0275	0.0168	O1			
0.0338	0.0260	0.0207	O2			
0.0307	0.0217	0.0161	O3			
0.0371	0.0235	0.0192	O4			
0.0323	0.0287	0.0179	O5			
0.0405	0.0266	0.0196	O6			
0.0929	0.0512	0.0230	F11			
0.0459	0.0266	0.0236	C11			
0.0894	0.0477	0.0206	F12			
0.0281	0.0271	0.0176	C12			
0.0893	0.0332	0.0245	F13			
0.0338	0.0260	0.0226	C13			
0.0345	0.0232	0.0197	C14			
0.0541	0.0413	0.0189	C15			
0.0629	0.0456	0.0184	F21			
0.0347	0.0286	0.0175	C21			
0.0525	0.0357	0.0239	F22			
0.0251	0.0243	0.0159	C22			
0.0696	0.0390	0.0169	F23			
0.0342	0.0252	0.0188	C23			
0.0324	0.0234	0.0207	C24			
0.0589	0.0345	0.0192	C25			
0.1807	0.0818	0.0342	F31			
0.0739	0.0468	0.0224	C31			
0.1299	0.0808	0.0331	F32			
0.0404	0.0293	0.0193	C32			
0.2475	0.0659	0.0200	F33	may be split into	0.1142	0.6734
0.0379	and	0.0783	0.6853	0.0229		
0.0577	0.0305	0.0188	C33			
0.0504	0.0203	0.0161	C34			
0.0774	0.0250	0.0183	C35			

Тут предложено разупорядочить позицию атома F33 на 2 позиции, также это можно сделать и для атомов F31 и F32, так как их эллипсоиды теплового смещения тоже вытянуты вдоль одной оси. Таким образом мы введем в модель поворот CF<sub>3</sub>-группы лиганда. При этом заселенность двух альтернативных положений группы мы зададим, как параметр уточнения, а не закрепим жестко:

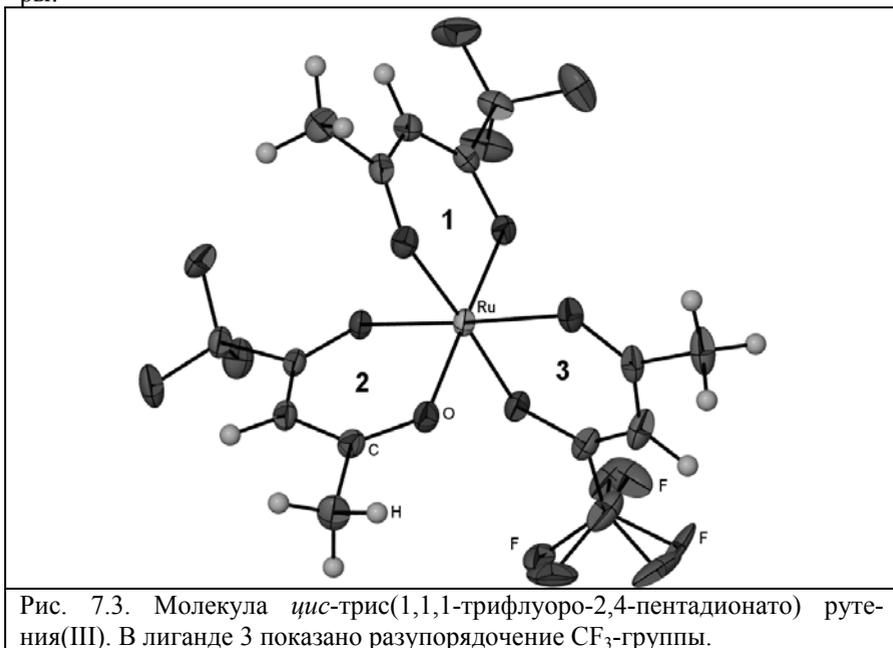
AFIX 3							
C3I	1	0.021936	-0.285792	0.086458	11.00000	0.05858	0.04277 =
		0.04584	-0.01839	0.02013	-0.00315		
PART 1							
F31A	4	0.127626	-0.327742	0.045278	31.00000	0.12325	0.04235 =
		0.14969	-0.02437	0.09795	0.00189		
F32A	4	-0.120884	-0.299762	0.058598	31.00000	0.09959	0.04664 =
		0.11556	0.00028	-0.05836	-0.02668		
F33A	4	0.036896	-0.346952	0.146058	31.00000	0.13900	0.03138 =
		0.06187	0.00105	0.03024	0.02032		

```

PART 2
F31B  4  0.086396  -0.350342  0.136808  -31.00000  0.15013  0.05096 =
        0.13305  -0.02833  -0.04584  0.05267
F32B  4  0.082796  -0.315552  0.023988  -31.00000  0.11309  0.08164 =
        0.07991  -0.06134  0.06469  -0.03738
F32B  4  -0.127394  -0.303812  0.074578  -31.00000  0.07323  0.05772 =
        0.10282  -0.03608  0.04544  -0.03236
PART 0
AFIX  0

```

Команда AFIX 3 позволяет двигать все, заключенное внутри, как целое, крутить, но не менять длин связи и углов внутри группы. Введя модель разупорядочения трифтометильной группы, можно озаботиться и локализацией атомов водорода. Но так как рентгеновское излучение взаимодействует в веществе с электронной плотностью, а ковалентные связи с атомами водорода зачастую поляризованы, то электронная плотность оказывается смещена от положения ядра, и целесообразным представляется удостовериться по остаточным пикам электронной плотности, что мы действительно имеем необходимое количество атомов водорода, но уточнять их положение в модели «жесткого тела», то есть с зафиксированными расстояниями C–H, N–H и O–H. Для этого есть специальный блок команд AFIX. В результате, мы имеем практически законченную модель структуры:



Когда модель структуры является уже законченной – все пики остаточной электронной плотности располагаются на малых расстояниях от уже имеющихся атомов, то есть являются математическими обрывами разложения структурных амплитуд в ряд Фурье – последними штрихами уточнения структуры необходимо добавить в файл инструкций размеры исследованного кристалла, удостовериться, что вариации относительных подвижек атомов (`_refine_ls_shift/su_max`) минимальные. Некоторые это состояние процесса уточнения называют «устаканилось», что очень образно, но верно передает суть.

И самой последней стадией мы задаем опцию выдачи файла \*.cif (CIF – Crystallographic Information File, утвержденный Союзом кристаллографов формат вывода структурной информации) – АСТА. Проверить на достоверность полученную модель структуры можно на сайте Союза кристаллографов <http://journals.iucr.org/services/cif/checking/checkfull.html>.

## 7.2. Примеры исследования поликристаллов

### 7.2.1. Исследование неоднородных образцов

Термобарическая обработка (камере типа «тороид», 1,5-2 ГПа, 2000°C, 3 мин) фазы  $\text{Pt}_{0,75}\text{Os}_{0,25}$  ( $a=3,902(3)$  Å, пр. гр. *Fm-3m*, *ОКР* ~ 370 Å) привела к образованию 5 прочных округлых металлических частиц диаметром < 1 мм. Корректное описание такого образца в схеме Брэгга-Брентано практически невозможно, поэтому полученные частицы были исследованы по следующей методике.

Эксперимент был проведен на монокристалльном дифрактометре X8APEX в геометрии Дебая-Шеррера (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, коллиматор  $\varnothing$  0,35 мм). В качестве регистрирующего устройства был использован плоский двухкоординатный CCD-детектор с разрешением детектора 1024×1024 (размер пикселя 60 мкм). Расстояние от образца до детектора составляло 35 мм, что позволило фиксировать дифракционную картину в интервале 0,5—51° 2 $\theta$ . Дифрактометр оснащен четырехкружным гониометром и при накоплении дифракционной картины образец совершал полный оборот вокруг оси  $\varphi$  за 15 мин. Еще два угла характеризующие положение образца относительно первичного пучка  $\chi$  и  $\omega$  оставались не изменными.

Частицу клеили с помощью эпоксидного клея на кончик стеклянной иглы. При установке на гониометр, образцы тщательно центрировали относительно первичного пучка. В качестве внешнего эталона использована частица керамики  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (SRM-1976) диаметром ~ 0,2 мм. Обработка 2D-

дебаеграмм (см. рис. 7.4) и их конвертирование в стандартный формат  $I(2\theta)$  были выполнены с помощью программы Fit2D [1] с учетом поправок на эталон. Дальнейшую обработку дифрактограмм проводили с использованием программы полнопрофильного анализа FullProf [2]. При этом уточнялись профильные характеристики  $u$ ,  $v$ ,  $w$ , параметры фона и ПЭЯ.

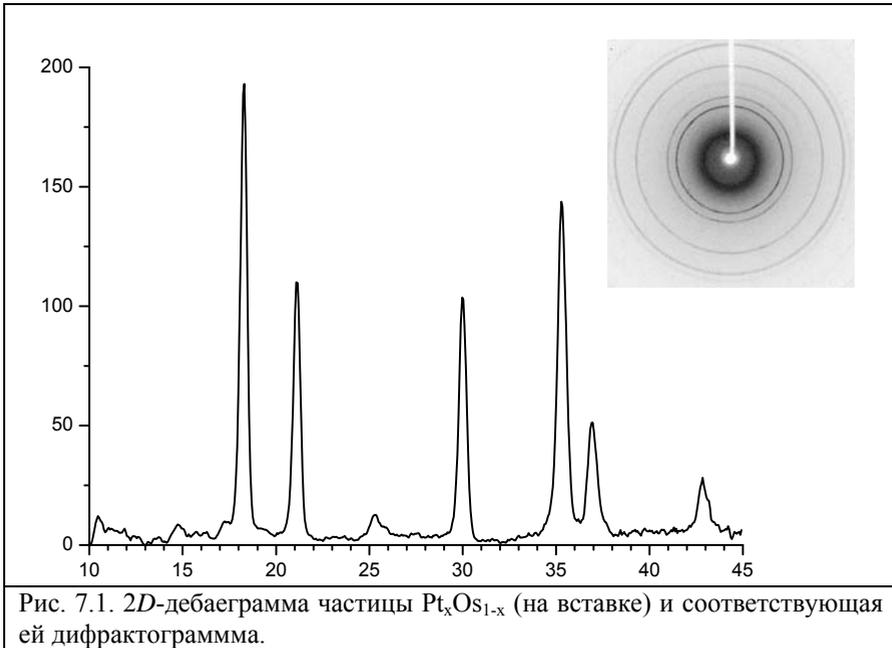


Рис. 7.1. 2D-дебаеграмма частицы  $Pt_xOs_{1-x}$  (на вставке) и соответствующая ей дифрактограмма.

Исследование показало, что фазовый состав частиц представлен двумя фазами, имеющими гексагональную плотноупакованную ячейку (ГПУ) и гранецентрированную кубическую (ГЦК). Их соотношение в исследованных частицах заметно отличается. При этом параметры элементарных ячеек лежат в интервалах:  $a_{ГПУ}$  2,732—2,742(6),  $c_{ГПУ}$  4,32—4,34(1),  $a_{ГЦК}$  3,885—3,902(6) Å. Обращают на себя внимание очень малые значения  $a_{ГЦК}$ . Согласно литературным данным  $a_{Pt} = 3,923$  Å, а вхождение Os в решетку Pt может привести к его уменьшению лишь до 3,9049(7) Å [3]. Полученные результаты указывают на то, что область твердых растворов  $Pt_xOs_{1-x}$  на основе Pt требует уточнения.

1. Hammersley A. P. et al., High Pressure Research. 14 (1996) 235.

2. *Rodríguez-Carvajal J.* "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France (1990).
3. *Rudman P.S.* // J. Less – Common Metals. 1967. V.12. P. 79–81.

### *7.2.2. Изучение материалов с низким содержанием исследуемой фазы*

Со значительными трудностями приходится сталкиваться исследователям при установлении кристаллографических свойств таких материалов, в которых одна из фаз, играющих важную роль в определении их свойств, содержится в малых количествах. Примером таких объектов являются биметаллические катализаторы, нанесенные на активный носитель с развитой поверхностью ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , углеродные носители). Как правило, активными частицами являются наноразмерные сплавы благородных металлов друг с другом и с другими переходными металлами.

На практике исследование образцов нанесенных катализаторов методом порошковой дифракции затруднено по трем основным причинам:

- низкое содержание исследуемой фазы;
- значительное уширение дифракционных рефлексов, связанное с малым размером кристаллитов;
- перекрытие по положению рефлексов фазы катализатора с рефлексами фазы носителя.

Очень близкая ширина рентгеновских профилей относящихся к фазе активного компонента и к фазе носителя также осложняет выделение математическими методами из дифрактограммы составляющей фазы катализатора. Тем не менее, вполне удовлетворительные результаты могут быть получены при интерпретации разностных дифрактограмм, получаемых вычитанием из дифрактограммы нанесенного катализатора дифрактограммы исходного носителя (например,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (рис. 7.2). Для сплавов, имеющих ГЦК структуру, наиболее информативным является рефлекс 311. Этот рефлекс имеет достаточную интенсивность и располагается (для твердых растворов различного состава), в области углов  $2\theta$  – 78–82°. В этом диапазоне углов вклад в интегральную интенсивность составляющей каталитического носителя минимален.

ПЭЯ каталитических частиц твердых растворов определялись по положению рефлекса 311, определяемому профильным анализом с помощью программы PowderCell 2.4. На рис. 7.3 приведены экспериментальные точки разностных дифрактограмм и описывающие профили, полученные при уточнении параметров решетки. Линейная зависимость параметра кристаллической решетки твердого раствора от состава в системе Au-Pd по-

звояет провести определение состава каталитических частиц. В табл. 7.1 приведены значения состава твердых растворов, полученные методом рентгенодифракционным методом.

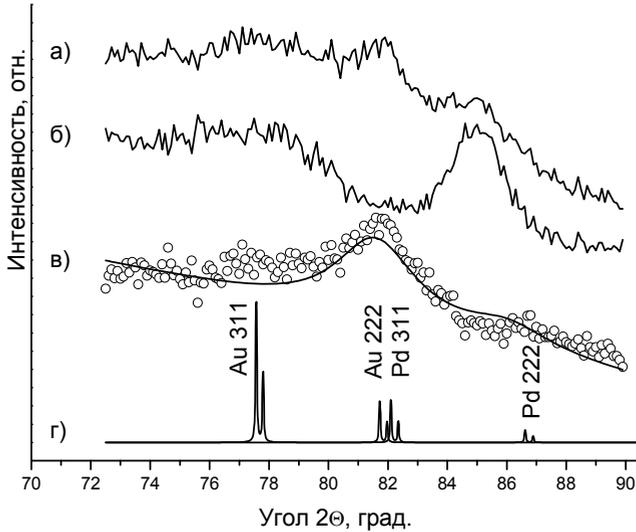
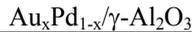


Рис. 7.2. Пример, иллюстрирующий получение разностной дифрактограммы: а) образец нанесенного катализатора; б) каталитический носитель  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; в) разностная кривая:  $\circ$  – экспериментальные точки; — — расчетная кривая для твердого раствора Au-80 вес.% Pd; г) положение рефлексов 311 и 222 чистых Au и Pd

Таблица 7.1

Кристаллографические характеристики катализаторов



№	ПЭЯ, Å	Состав фазы	ОКР, нм
1	3,914(3)	$\text{Au}_{0,12}\text{Pd}_{0,88}$	2,4
2	3,962(3)	$\text{Au}_{0,38}\text{Pd}_{0,62}$	1,9
3	3,994(5)	$\text{Au}_{0,55}\text{Pd}_{0,45}$	1,7
4	4,075(2)	$\text{Au}_{0,98}\text{Pd}_{0,02}$	9,3

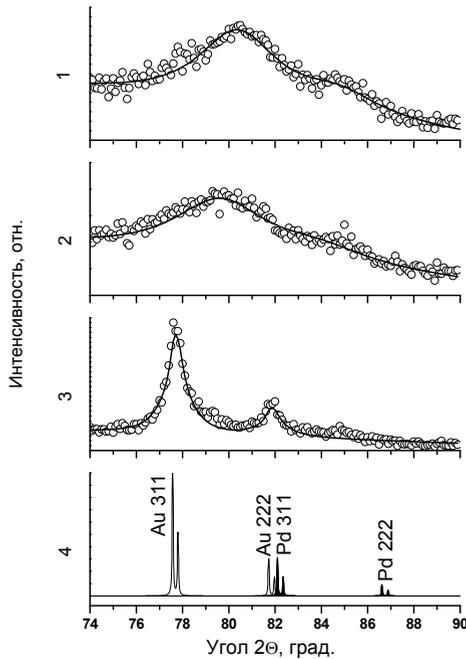


Рис. 7.3. Фрагменты разностных дифрактограмм образцов катализаторов, представленных в табл. 7.2.:  $\circ$  – экспериментальные точки; — - расчетный профиль.

- 1) – образец 2; 2) – образец 3; 3) – образец 4;  
4 – положение рефлексов 311 и 222 чистых Au и Pd

### 7.3. Примеры исследования нанокристаллов

#### 7.3.1. Изучение структурно-фазовых превращений при формировании наноразмерных сплавов

Одним из примеров применения метода РФА в изучении химических процессов в твердой фазе является изучение механизма формирования частиц наноразмерных сплавов при термическом разложении многокомпонентных соединений-предшественников.

Так, в условиях проведения рентгеновского эксперимента *in situ*, на высокоинтенсивном источнике синхротронного излучения, изучался термо-

лиз атмосфере водорода соединения  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ . Дифрактограммы промежуточных стадий процесса приведены на рис. 7.4. При 45 °С дифрактограмма содержит лишь набор рефлексов исходного комплекса. Но уже при 65 °С, вместе с линиями еще неразложившейся части комплекса, фиксируется набор широких рефлексов ГЦК твердого раствора на основе платины. Это объясняется тем, что при термоллизе предшественника металл анионной сферы начинает восстанавливаться раньше и вначале выделяется платина. Температурная рекристаллизация исходного соединения привела к тому, что относительные интенсивности рефлексов комплекса изменились, а часть из них отсутствует.

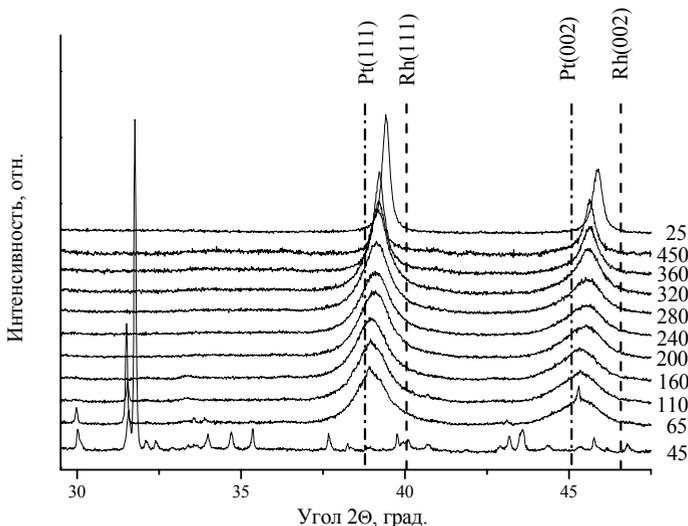


Рис. 7.4. Эволюция фазового состава в процессе восстановления  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$  в водороде *in situ*. Показаны положения рефлексов платины и родия ( $\lambda = 1,504 \text{ \AA}$ ,  $T_{\text{комн}}$ )

Однако в атмосфере водорода разница температур восстановления металлов анионной и катионной частей комплекса мала и металлический родий начинает выделяться практически сразу же за стадией выделения платины. Размер частиц твердого раствора образующихся при этой температуре составляет 5-6 нм. Металлические кластеры такого размера фактически являются зародышами кристаллитов и обладают избыточной свободной энергией. В таких условиях атомы родия не образуют отдельную фазу, а растворяются в решетке твердого раствора на основе платины. Дальнейшее повышение температуры сопровождается продолжающимся восстановлением родия и формированием твердого раствора с все более высоким

содержанием этого компонента (табл. 7.1). На дифрактограммах положение рефлексов ГЦК фазы постепенно смещается в область более высоких углов, тогда как температурное увеличение параметра решетки должно приводить к незначительному смещению пиков в область малых углов. Процесс заканчивается в области температур 320-360 °С при достижении эквиатомного (1:1) состава твердого раствора. При дальнейшем повышении температуры наряду с температурным увеличением параметра кристаллической решетки твердого раствора происходит также и увеличение размера кристаллитов до 30 нм. Измеренное при комнатной температуре значение параметра ячейки полученного в результате твердого раствора ( $a = 3,864(1) \text{ \AA}$ ) точно соответствует составу  $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ .

Таблица 7.1

Кристаллографические характеристики промежуточных металлических фаз, сформировавшихся при термолизе  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$  в  $\text{H}_2$

$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{ \AA}$	Состав кристаллической фазы	ОКР, нм
65	3,903*	$\text{Pt}_{0,83}\text{Rh}_{0,17}$	5
160	3,899*	$\text{Pt}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}$	6
240	3,884*	$\text{Pt}_{0,68}\text{Rh}_{0,32}$	6,5
320	3,873*	$\text{Pt}_{0,59}\text{Rh}_{0,41}$	7
450	3,864*	$\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$	14
25	3,864	$\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$	14
25	3,803	Rh	>100
25	3,923	Pt	>100

\* – Проведена корректировка ПКЯ на температурное расширение с учетом зависимостей параметр – температура для чистых родия и платины.

Особо отметим, что в результате описанных превращений твердые растворы  $\text{Rh}_{0,50}\text{Pt}_{0,50}$  получены при температурах весьма далеких от температуры плавления чистых металлов.

### 7.3.2. Изучение наноразмерных частиц сплавов с планарными дефектами упаковки слоев различной кристаллической структуры

Наночастицы необычного строения были получены при термолизе двойных комплексных солей  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ . Согласно известным диаграммам состояния кобальт и иридий вблизи эквиатомного состава образуют твердые растворы во всем интервале температур, однако, по противоречивым данным различных ис-

точников, эти твердые растворы могут иметь либо ГЦК структуру (на основе решетки платины), либо ГПУ структуру (на основе решетки кобальта).

Нагревание образцов обоих предшественников в атмосфере водорода до 550 °С и выдерживание продуктов термоллиза в течение часа при этой температуре приводит к образованию продукта дифрактограмма которого приведена на рис. 7.5.

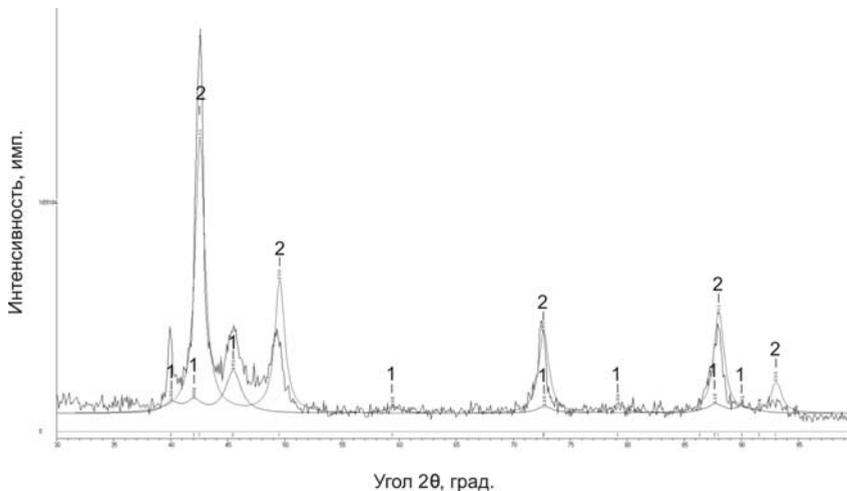


Рис. 7.5. Дифрактограмма продукта разложения  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  в водороде. 1 – ГПУ фаза; 2 – ГЦК фаза

В первом приближении наблюдаемая дифракционная картина может бы быть проинтерпретирована как смесь эквивалентных твердых растворов на основе двух кристаллических модификаций: ГЦК и ГПУ. Однако, обработка дифрактограммы полнопрофильным методом, в рамках данной модели, дает неудовлетворительный результат (рис. 7.6). Хорошего соответствия расчетных и экспериментальных данных удается добиться в предположении, что частицы образца обладают дефектной доменной структурой, в которой ГЦК домены чередуются с ГПУ доменами. Подобная структура наблюдается и в наноразмерных частицах кобальта.

Моделирование дифракционных картин проводилось с использованием программного обеспечения на основе модели одномерно (1D) разупорядоченного кристалла. Модель представляет статистическую последовательность двумерно периодических слоев.

В данном случае в качестве слоя удобно выбрать фрагмент АВ. Тогда кубическая модификация АВ-СА-ВС... может быть получена последовательным смещением слоя АВ на вектор  $(1/3, 2/3)$  (первый способ наложе-

ния), а гексагональная модификация АВ-АВ... на вектор (0, 0) (второй способ наложения). Т.е. обе модификации могут быть промоделированы с помощью задания структуры одного слоя АВ и двух разных способов наложения этого слоя на самого себя. Варьируемыми параметрами являются вероятность появления второго способа наложения  $W_2$ , т.е. появления способа наложения, характерного для ГПУ структуры, а также, условная вероятность следования второго способа наложения за вторым способом наложения  $P_{22}$ , что позволяет варьировать толщину доменов с ГПУ структурой. Параметр  $W_1 = 1 - W_2$ , а параметры  $P_{12}$ ,  $P_{21}$  и  $P_{11}$ , являются зависимыми от  $W_2$  и  $P_{22}$ .

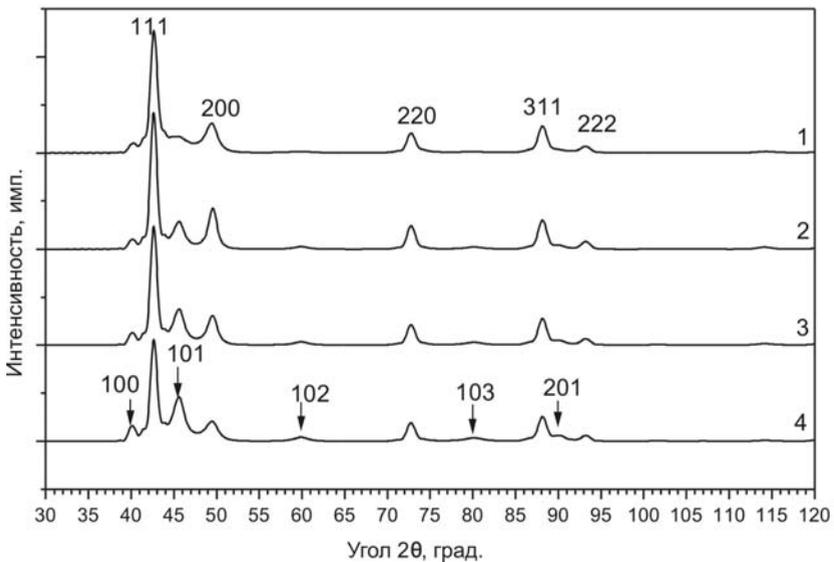
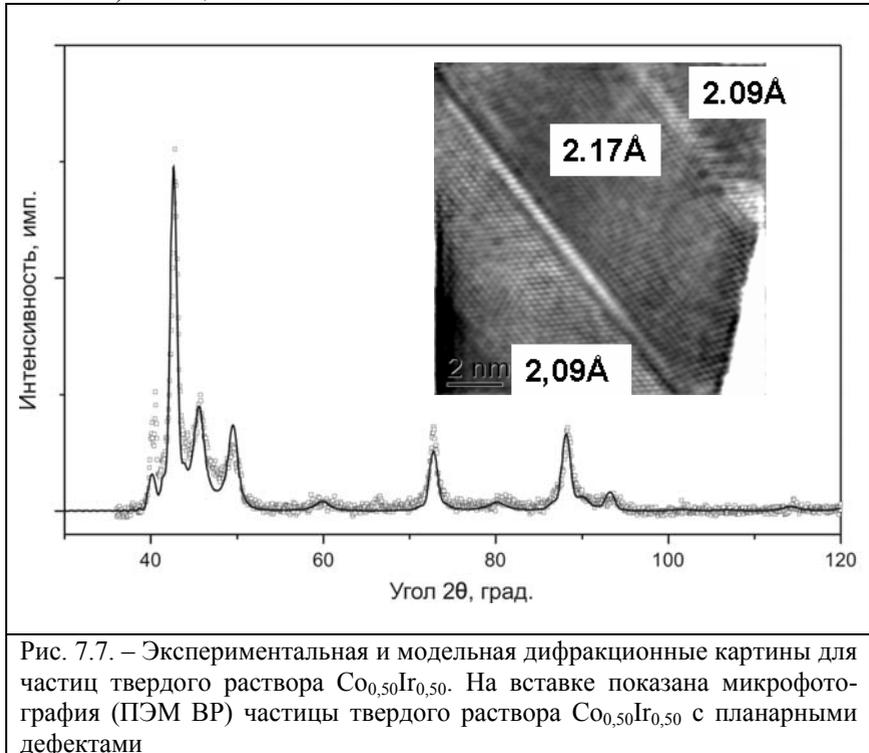


Рис. 7.6. Дифракционные картины, рассчитанные для частиц твердого раствора с доменной структурой. Средняя толщина доменов с ГПУ структурой 2,1 нм. Средняя толщина доменов с ГЦК структурой 1) 8,5 нм; 2) 4,7 нм; 3) 3,3 нм; 4) 2,1 нм

Рассмотрим, какие дифракционные картины получатся при включении гексагональных фрагментов типа АВ АВ... в кубическую матрицу АВС АВС.... Пусть параметр  $P_{22} = 0,8$ , что будет соответствовать средней толщине доменов с ГПУ структурой 2,1 нм, и параметр  $W_2$  последовательно увеличивается: 0,2; 0,3; 0,4; 0,5. Это соответствует отношению средней толщины доменов с ГПУ структурой к средней толщине доменов с ГЦК структурой: 0,2/0,8; 0,3/0,7; 0,4/0,6; 0,5/0,5 и средней толщине доменов с

ГЦК структурой: 8,5; 4,7; 3,3; 2,1 нм. На рис. 7.7 видно, что чередующиеся домены с ГЦК и ГПУ структурой на дифракционной картине проявляются появлением дополнительных (по отношению к пикам ГЦК структуры, отмеченных соответствующими индексами) пиков диффузного рассеяния в положениях пиков, характерных для ГПУ структуры (отмеченных стрелками). Чем больше значение  $W_2$ , т.е. чем больше отношение средней толщины доменов с ГПУ структурой к средней толщине доменов с ГЦК структурой, тем пики диффузного рассеяния становятся более интенсивными. Видно, что ширина пиков 220 и 311 почти не меняется. По этим пикам был определен средний размер областей когерентного рассеяния  $\approx 10$  нм, что было учтено при моделировании.

Лучшее соответствие получено для ОКР со средним размером около 10 нм, в пределах которых чередуются домены с ГЦК и ГПУ структурой со средней толщиной  $\sim 2$  нм (рис. 7.7). Полученный результат был подтвержден данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) (вставка рис. 7.7). Средний размер частиц составляет  $\sim 20$  нм, а толщина слоев  $\sim 5$  нм.



Увеличение температуры или времени выдерживания образца приводит к снижению дефектности структуры. Уменьшение количества включений ГПУ фрагментов фиксируется на дифрактограммах снижением интенсивности рефлексов на  $39,7$  и  $45,7^\circ 2\theta$  (рис. 7.8). Положение рефлексов, относящихся к ГЦК решетке остается практически неизменным, в то время как относительная интенсивность пика 002 увеличивается, а величина  $I_{002}/I_{111}$  приближается к значению 0,5. В конечном итоге при выдерживании продукта термоллиза синтезированных солей в течение двух часов при  $850^\circ\text{C}$  получен однофазный твердый раствор  $\text{Ir}_{0,50}\text{Co}_{0,50}$ , обладающий ГЦК кристаллической решеткой с параметром  $a = 3,710(3) \text{ \AA}$ , которое практически совпадает с данными эталона (PDF № 65–8951] и хорошо согласуется со значением, полученным из экспериментальной зависимости параметра решетки твердых растворов от состава в данной системе.

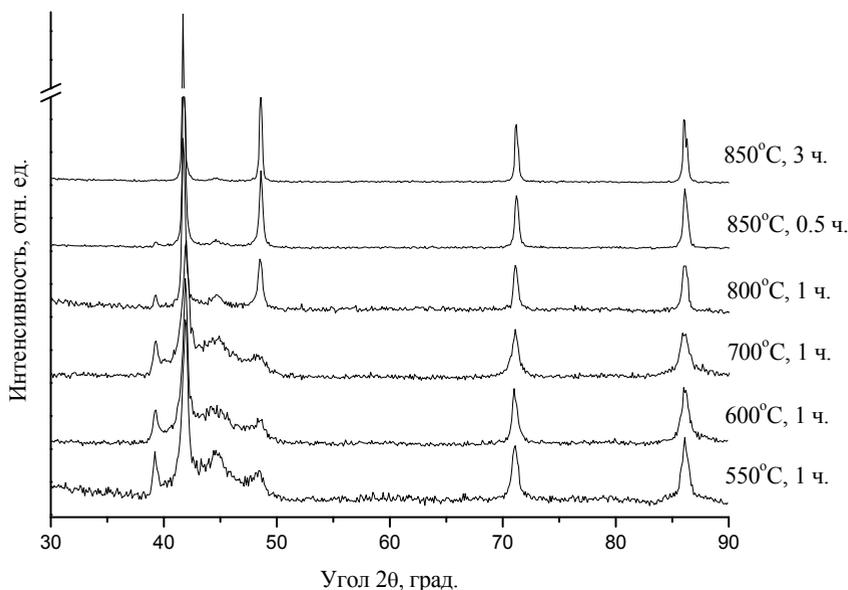


Рис. 7.8. Дифрактограммы продуктов термоллиза  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  после отжига в атмосфере водорода при различных условиях

Учебное издание

**Громилов** Сергей Александрович  
**Куратьева** Наталья Владимировна  
**Шубин** Юрий Викторович

**ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОГРАФИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ  
СОВРЕМЕННОЙ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Редактор

Подписано в печать . . . 2012 г.  
Формат 60×84/16. Уч.-изд. л. 3,4. Усл. печ. л. 3,1.

Тираж 50 экз. Заказ № .  
Редакционно-издательский центр НГУ  
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2