

**Московская государственная академия
тонкой химической технологии им.
М.В.Ломоносова**

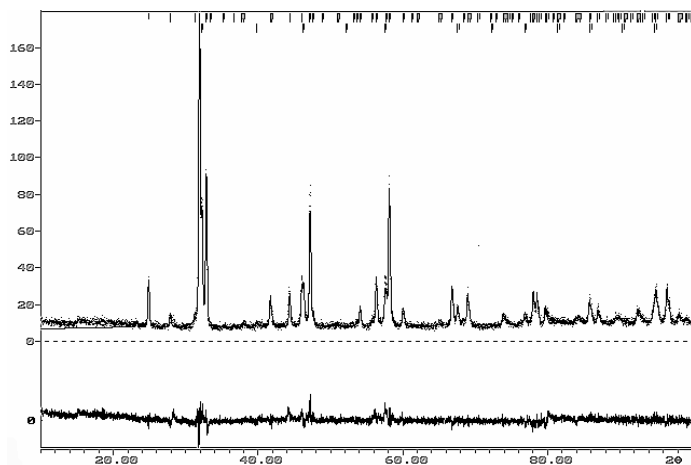
Кафедра физики и химии твердого тела

д.х.н., проф. Г.М.Кузьмичева

**Порошковая дифрактометрия в
материаловедении**

Часть II

Учебное пособие



Москва, 2006 г

**УДК 548.73
ББК 24.5**

Рецензент:

доц., к.х.н. Сафонов В.В. (МИТХТ им. М.В.Ломоносова)

Кузьмичева Г.М.

«Порошковая дифрактометрия в материаловедении». Часть II.
Учебное пособие. М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2006

Утверждено Библиотечно-издательской комиссией МИТХТ им. М.В.Ломоносова в качестве учебного пособия. Поз. (№ в плане изданий) /2006.

Данное учебное пособие является дополнением к существующим учебникам по рентгенографическим методам исследования и отражает читаемый курс лекций для студентов 3 курса по дисциплине "Методы исследования фазового состава и структуры" (бакалавриат 071000 «Материаловедение и технология новых материалов») и курсам лекций для студентов очной формы обучения 5 курса по дисциплинам "Методы исследования реальной кристаллической структуры" (специализация 071003 «Полупроводниковое материаловедение и технология материалов оптоэлектроники»), "Дифракционные методы исследования кристаллических материалов" (магистерская программа 551612 «Физическое материаловедение и технология материалов электронной техники»), "Дифракционные методы исследования редких элементов и материалов на их основе" (магистерская программа 551611 «Физико-химическое исследования новых материалов и процессов») и курса лекции для студентов 5 курса по дисциплине "Методы исследования кристаллической структуры" (специализация 071000 «Материаловедение и технология новых материалов») очно-заочной формы обучения.

В учебном пособии рассмотрены основные задачи, решаемые с помощью порошковой дифрактометрии.

© МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2006

Оглавление

	Стр
Введение	4
1.Задачи порошковой дифрактометрии, основанные на знании параметров элементарной ячейки 1.1. Изучение твердых растворов 1.1.1. Определение состава твёрдого раствора. 1.1.2. Определение типа твердого раствора 1.1.3. Определение границ гомогенности твердого раствора 1.1.4. Изучение вида упорядочения твердых растворов 1.1.5. Изучение кристаллохимических процессов, проходящих в системе 1.1.6. Определение коэффициентов теплового расширения (сжатия).	5
2.Задачи порошковой дифрактометрии, основанные на знании ширины дифракционных отражений. 2.1. Определение размеров кристаллитов. 2.2.Определение величины микронапряжений (напряжения II рода).	11
3.Задачи порошковой дифрактометрии, основанные на знании интенсивности дифракционных отражений. 4.1.Определение атомно-кристаллической структуры 4.2.Проверка атомно-кристаллической структуры 4.3. Уточнение атомно-кристаллической структуры	21
4. Изучение аморфных веществ 4.1. Количественное определение аморфно-кристаллической смеси	77
5. Заключение	81
6.Список использованной литературы	83

1. Введение.

1. Задачи порошковой дифрактометрии, основанные на знании параметров элементарной ячейки**1.1.Изучение твердых растворов**

Твердый раствор - гомогенная физическая смесь двух или более веществ, находящихся в кристаллическом состоянии.

Твердые растворы замещения (твердые растворы I-го рода) являются фазами переменного состава, в которых атомы одного элемента заменяют в структуре атомы второго. Твердые растворы могут быть непрерывными (во всей области концентраций) и ограниченными (в определенной области составов), предельный случай последних - практически отсутствие растворимости.

Твердые растворы внедрения (твердые растворы II-го рода) являются фазами переменного состава, в которых атомы одного из элементов, называемые внедренными, или междузельными атомами, образуют новую правильную систему точек.

Твердые растворы вычитания (твердые растворы II-го рода) - фазы переменного состава, в структурах которых одна кристаллографическая позиция дефектна (т.е. атомы одного элемента не полностью занимают данную позицию) при изменении стехиометрического состава.

1.1.1. Определение состава твёрдого раствора.

а. Твёрдые растворы замещения

Состав твёрдого раствора замещения общего вида A_xB_{1-x} определяется по формулам (в предположении аддитивности):

$$a_{\text{тв.р-ра}} = a_1x + a_2(1-x) \quad (1)$$

$a_{\text{тв.р-ра}}$ – параметр элементарной ячейки твёрдого раствора,
 a_1 и a_2 – соответственно параметр элементарной ячейки компонента А и компонента В,
 x -мольная доля компонента А.

$$V_{\text{тв. р-ра}} = V_1^{1/3}x + V_2^{1/3}(1-x) \quad (2)$$

$V_{\text{тв. р-ра}}$ – объем элементарной ячейки твёрдого раствора,
 V_1 и V_2 -соответственно объем элементарной ячейки компонента А и компонента В,
 x -мольная доля компонента А.

Для точного определения состава необходимо знание прецизионных значений параметров элементарной ячейки компонентов А и В и твёрдого раствора.

Пример. Непрерывные твердые растворы $Cd(Se_xTe_{1-x})$ кристаллизуются в структурном типе ZnS (сфалерит; пр. гр. $F-43m$). Зная параметры элементарной ячейки фаз граничных составов CdSe ($a_1=5.832\text{Å}$) и CdTe ($a_2=6.478\text{Å}$) и некоторого твёрдого раствора ($a=5.989\text{Å}$), по формуле (1) можно определить его состав: $Cd(Se_{0.757}Te_{0.243})$ ($x=0.757$).

Однако строго прямолинейная зависимость параметров ячейки от состава наблюдается довольно редко. Наоборот, весьма обычны отклонения от него, которые можно выразить с помощью параболической зависимости

$$a_{\text{тв.р-ра}} = a_1x + a_2(1-x) \pm x(1-x)\delta \quad (3)$$

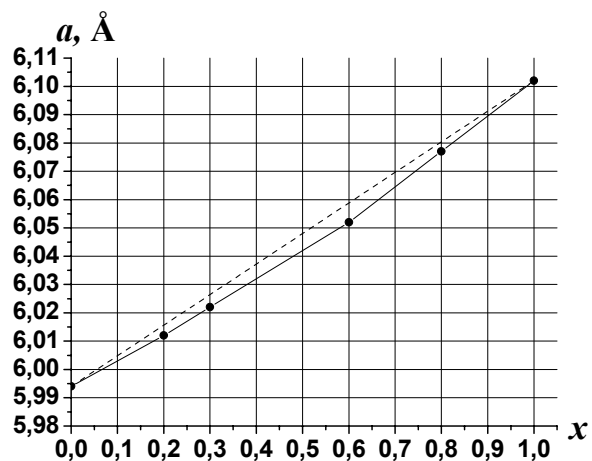
δ - некоторый параметр, который может иметь как знак плюс (для положительных отклонений), так и знак минус (для отрицательных отклонений).

Отклонение от аддитивности может быть вызвано рядом причин: разными свойствами взаимодействующих компонентов (например, теплоемкости, коэффициента термического расширения, сжимаемости, модуля сдвига), изменением формальных зарядов катионов, наличием вакансий, частичным упорядочением катионов в полиэдре, взаимным влиянием полиэдров друг на друга.

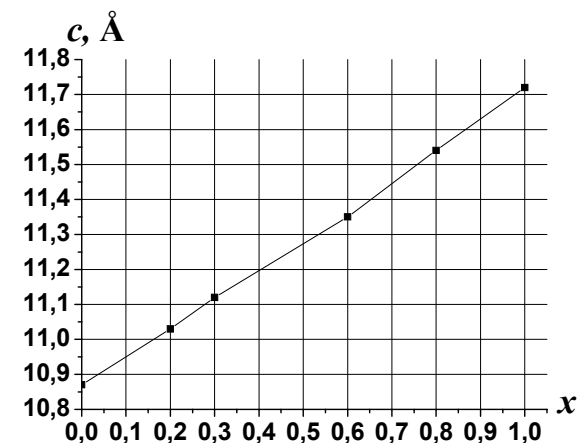
Пример. Непрерывные твердые растворы $Ag(Ga_{1-x}In_x)Se_2$ кристаллизуются в структуре типа $CuFeS_2$ во всем интервале составов. Структура типа халькопирита (пр. гр. $I 42d$) представляет собой сверхструктуру по отношению к структуре типа ZnS (сфалерит), в которой атомы Cu и Fe упорядоченно (в шахматном порядке) распределяются по позициям Zn. В структуре $Ag(Ga_{1-x}In_x)Se_2$ типа $CuFeS_2$ атомы Ag^{1+} занимают

позицию Cu^{1+} , а атомы In^{3+} и Ga^{3+} статистически размещены по позициям Fe^{3+} .

На **рис. 1** представлены зависимости параметров элементарной ячейки a (**рис. 1а**) и c (**рис.1б**) твердых растворов $\text{Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)\text{Se}_2$ от содержания In (величина x), из которых следует прямолинейная зависимость между содержанием In и параметром элементарной ячейки c (**рис.1б**), а $a = f(x)$ (**рис. 1а**) имеет отрицательное отклонение от аддитивности.



а.



б.

Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки a (а) и c (б) твердых растворов $\text{Ag}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)\text{Se}_2$ от содержания In

Отклонение от аддитивности в данном случае можно объяснить разными величинами коэффициентов сжимаемости AgGaSe_2 (β_1) и AgInSe_2 (β_2), а именно, $\beta_1 < \beta_2$, которые имеют еще и различные значения в направлениях a и c .

Пример. Непрерывные твердые растворы гексаборидов редкоземельных металлов с общей формулой $(\text{R}'_{1-x}\text{R}''_x)\text{B}_6$ (R - редкоземельный металл) кристаллизуются в кубической сингонии структурного типа CaB_6 (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $z=1$): атомы R и B занимают кристаллографические позиции с координатами атомов 000 и $x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ соответственно. На **рис. 2** представлена

зависимость параметра элементарной ячейки a от состава для систем $(Nd_{1-x}Tm_x)B_6$ (а) и $(Sm_{1-x}Tm_x)B_6$ (б).

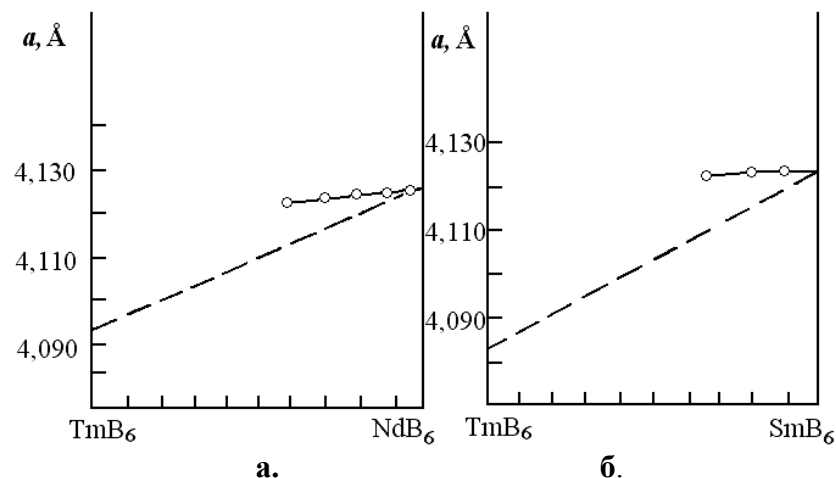


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки твердых растворов $(Nd_{1-x}Tm_x)B_6$ (а) и $(Sm_{1-x}Tm_x)B_6$ (б) от состава.

Положительное отклонение параметра ячейки от аддитивности в системе $(Nd_{1-x}Tm_x)B_6$ (рис. 2а) связано с разными коэффициентами сжимаемости NdB_6 (β_1) и TmB_6 (β_2): $\beta_1 < \beta_2$. Что же касается системы $(Sm_{1-x}Tm_x)B_6$ (рис. 2б), то положительное отклонение обусловлено другой причиной. Дело в том, что формальный заряд Sm в SmB_6 – +2.62, и при добавлении катиона R^{3+} ($Sm^{2.62+}B_6 \rightarrow R^{3+}[B_6]^{2-} + ne'$) увеличивается концентрация свободных электронов в системе, что приводит к уменьшению формального заряда (ФЗ) Sm в

твердых растворах по сравнению с исходным SmB_6 , а отсюда и к увеличению параметра элементарной ячейки ($r_{Sm^{2+}} > r_{Sm^{3+}}$).

На рис. 3 представлена связь параметра ячейки от состава для системы $(Yb_{1-x}Tm_x)B_6$, из которой следует разный ход кривой в зависимости от условий получения образцов.

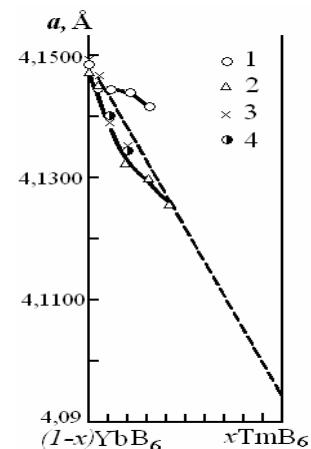


Рис. 3. Зависимость параметра элементарной ячейки твердых растворов $(Yb_{1-x}Tm_x)B_6$ от состава и от условий получения: 1-1700°C, 5 час, 100% избытка бора; 2-1600°C, 8 час; 3-1600°C, 8 час, 10% избытка бора; 4-1600°C, 8 час, 20% избытка бора.

Положительное отклонение вызвано присутствием катионных вакансий ($[]$ –вакансия) из-за избытка бора в системе $(Yb_{1-x}Tm_x)B_6 + B \rightarrow (Yb^{2+}_{1-x-y}Tm^{3+}_x[]_y)B_6 + ne'$, что может приводить к увеличению 4f- электронной плотности на Tm ($Tm^{3+} + e' \rightarrow Tm^{2+}$; $r_{Tm^{2+}} > r_{Tm^{3+}}$) и к увеличению параметра ячейки. Отрицательное отклонение в этой системе без избытка бора или с его минимальным избытком можно объяснить перераспределением «электронной плотности» между катионами Yb и Tm. Вследствие того, что $I_{Yb} > I_{Tm}$ (I-потенциал

ионизации) в $(Yb_{1-x}Tm_x)B_6$ происходит бóльшая делокализация электронной плотности с Tm, чем с Yb, что приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки.

б. Внутренние твердые растворы (автоизоморфные вещества)

Этот вид твердых растворов имеет место в соединениях, в кристаллических структурах которых атомы занимают несколько кристаллографических позиций, и в каждой из них возможно замещение атомами из других позиций. По своему химическому составу такие фазы будут соответствовать истинному химическому соединению, но по своему строению они будут аналогичны *твердым растворам замещения*.

Внутренние твердые растворы являются ограниченными.

Пример. Наличие трех неэквивалентных кристаллографических позиций в структуре граната $Ca_3Al_2Si_3O_{12} - \{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$, где А-додекаэдрическая, В-октаэдрическая и С-тетраэдрическая позиции, дает возможность в широких пределах варьировать составом и тем самым направленно изменять свойства кристаллов. Предпочтение катионами додекаэдрических, октаэдрических и тетраэдрических позиций зависит от размеров и электронной конфигурации ионов, некоторые из которых могут занимать одновременно несколько позиций в структуре граната, в

частности, Sc. На **рис. 4** представлена зависимость параметра ячейки a от содержания Sc в фазе с составом шихты $Gd_3[Sc_yGa_{2-y}]Ga_3O_{12}$.

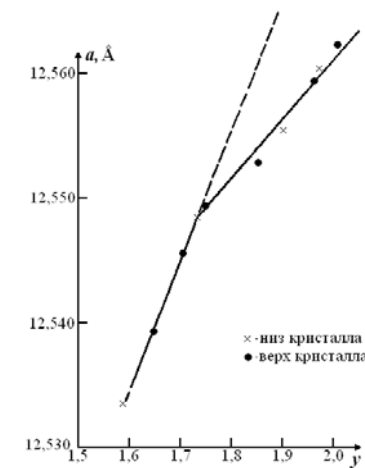


Рис. 4. Зависимость параметра элементарной ячейки монокристаллов шихтового состава $Gd_3[Sc_yGa_{2-y}]Ga_3O_{12}$ от состава шихты (величины y)

Из рисунка видно, что по мере увеличения содержания скандия в кристалле ход зависимости меняется, и прямая претерпевает излом. Это свидетельствует о том, что до состава с $y=1.73$ атомы скандия входят в октаэдрическую позицию структуры граната с образованием твердого раствора $Ga_3[Sc_yGa_{2-y}]Ga_3O_{12}$, вызывая увеличение параметра элементарной ячейки (**рис. 4**), так как $r_{Sc}^{VI} > r_{Ga}^{VI}$ ($r_{Sc}^{VI}=0.745\text{Å}$, $r_{Ga}^{VI}=0.620\text{Å}$). При $y > 1.73$ атомы скандия начинают занимать и

додекаэдрические позиции, образуя твердый раствор состава $\{Ga_{3-x}Sc_x\}[Sc_yGa_{2-y}]Ga_3O_{12}$, при этом ход зависимости изменяется из-за того, что $r_{Gd}^{VIII} > r_{Sc}^{VIII}$ ($r_{Gd}^{VIII} = 1.053 \text{ \AA}$, $r_{Sc}^{VIII} = 0.845 \text{ \AA}$).

в. Твердые растворы вычитания

Пример. Фазы переменного состава $RBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (123) = $CuBa_2RCu_2O_{8-\delta}$ (1212), кристаллизующиеся в пр. гр. *Rmmm*, обладают высокотемпературной сверхпроводимостью с $T_c \sim 90\text{K}$. Известно, что для фаз типа 123 существует взаимосвязь между величиной T_c и величиной орторомбического искажения элементарной ячейки ($b-a$): чем больше разность ($b-a$), тем выше T_c . С другой стороны, температура сверхпроводящего перехода очень чувствительна к содержанию в фазах кислорода: кислород, занимающий позиции O(1) ($1/2 \ 0 \ 0$) - δ' и O(2) ($0 \ 1/2 \ 0$) - δ'' , ответственен за симметрию кристалла: при $\delta' = \delta''$ реализуется тетрагональная симметрия (тетрагональная фаза сверхпроводимостью не обладает), а при $\delta' > \delta''$ – орторомбическая (δ' и δ'' – степень занятости кислородом позиций O(1) и O(2) соответственно).

На **рис.5** представлена зависимость величины δ' от разницы параметров элементарной ячейки ($b-a$) фаз $CuBa_2YCu_2O_{8-\delta}$, которые представляют собой *твердые растворы вычитания*.

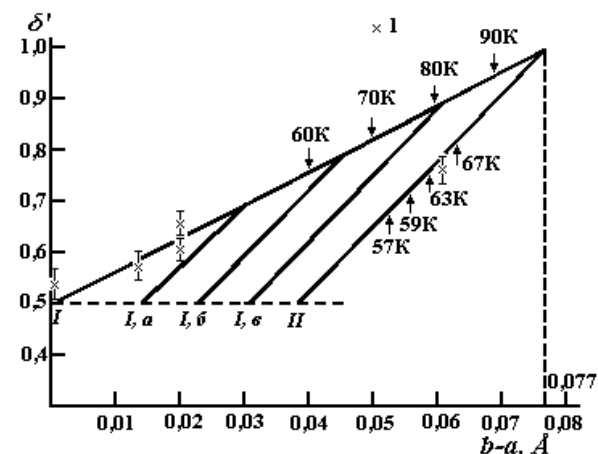


Рис. 5. Зависимости величины ромбического искажения ($b-a$) фаз $CuBa_2YCu_3O_{8-\delta}$ от содержания кислорода в позиции O(1) (x-экспериментальные значения).

Механизм заполнения позиций:

- $\delta' \leq 1, \delta'' \geq 0, \delta' + \delta'' = 1$ (I);
- $\delta' \leq 0.7, \delta'' = 0.3, \delta' + \delta'' \leq 1$ (I,a);
- $\delta' \leq 0.8, \delta'' = 0.2, \delta' + \delta'' \leq 1$ (I,б);
- $\delta' \leq 0.9, \delta'' = 0.1, \delta' + \delta'' \leq 1$ (I,в);
- $\delta' \leq 1,0, \delta'' = 0,0, \delta' + \delta'' \leq 1$ (II)

Таким образом, рассчитывая параметры элементарной ячейки конкретных фаз $CuBa_2YCu_2O_{8-\delta}$ и определяя разность параметров ($b-a$), можно не только оценить содержание кислорода в позиции O(1) по формуле $\delta' = 6.49(b-a) + 0.5$ (**рис. 5**), но и оценить величину T_c .

2. Твердые растворы внедрения

Пример. Фазы в системе R(TR)-M-B-C(N) (R-редкоземельные металлы, TR-актиниды, M-переходные металлы), принадлежащие гомологическому ряду $[(R(TR)C(N))_m(B-M_2-B)_n]$, проявляют сверхпроводящие свойства с T_c от 6 до 23К. В структуре сверхпроводящей фазы $RM_2B_2C(B)$ типа $ThCr_2Si_2$ атомы M занимают позицию атомов Cr, атомы B-позицию Si, а атомы C(B) расположены в кристаллографической позиции с координатами $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ образуя *твёрдый раствор внедрения* с чередованием атомов R(C или B)-B-M-B-(C или B)R-B-M-B-R(C или B). Внедренные атомы углерода (C) или атомы бора (B) должны быть «источником» носителей заряда аналогично атомам кислорода в сверхпроводящих фазах $RBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, изменением концентрации которых можно варьировать температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Отсюда возникает необходимость нахождения корреляции между содержанием атомов C(B) и критической температурой T_c , а прежде всего установление связи между параметрами элементарной ячейки и содержанием атомов углерода (бора).

На **рис. 6** дана связь между параметрами ячейки *a* (**а**) и *c* (**б**) фаз YNi_2B_{2+x} от содержания бора в шихте и в полученной фазе.

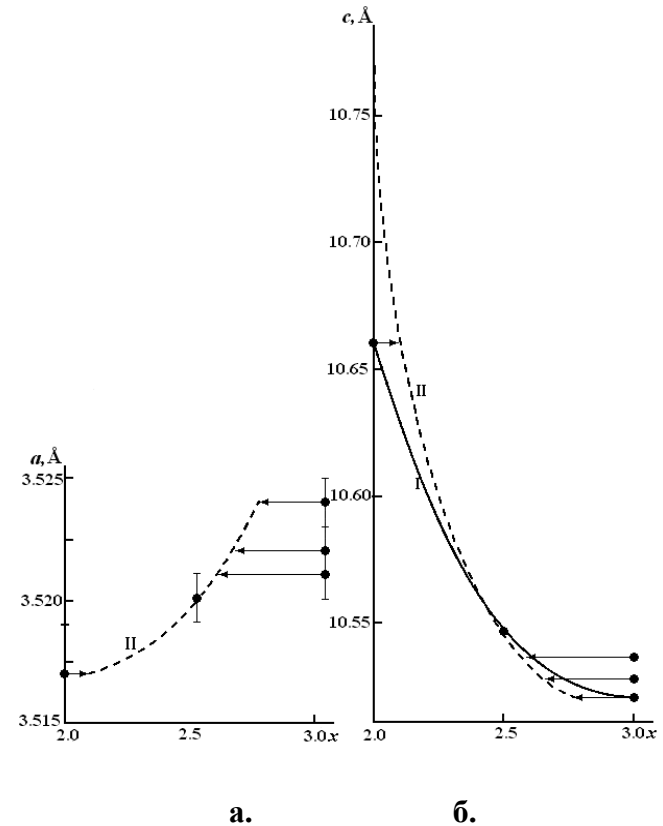


Рис. 6. Зависимость параметров ячейки *a* (**а**) и *c* (**б**) фаз YNi_2B_{2+x} от содержания бора в шихте (кривая I) и в фазе (предполагаемая кривая II).

Как видно из рисунков, с увеличением содержания бора параметр ячейки *a* увеличивается, а параметр ячейки *c* уменьшается. На **рис. 7** представлена связь между параметром элементарной ячейки *c* и температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

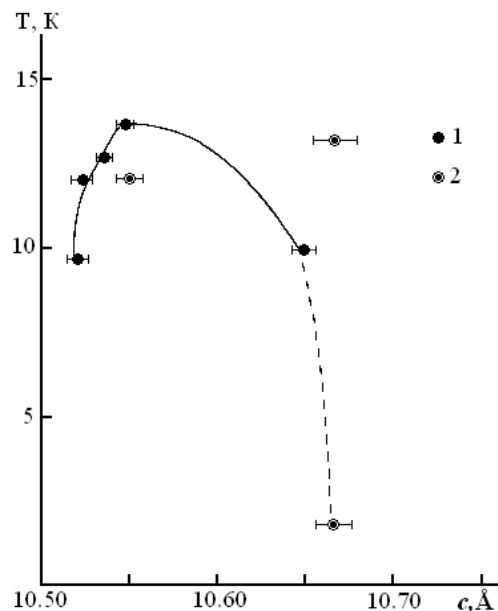


Рис. 7. Зависимость критической температуры (T_c) от параметра ячейки a фаз YNi_2B_{2+x} : образцы синтезированы в камере высокого давления (1), образцы синтезированы в ампуле, а затем подвергнуты термобарической обработке (2).

Таким образом, прослеживается связь между составом фазы и параметром ячейки, с одной стороны, и между параметром ячейки и критической температурой, с другой стороны.

1.1.2. Определение типа твердого раствора

Для направленного получения твердых растворов с заданным набором свойств необходимо знать тип твердого раствора, от которого зависят характеристики свойств.

Пример. Образование висмутом донорных уровней в системе $InSb<Bi>$, а также невозможность уменьшения оптической ширины запрещенной зоны при увеличении концентрации висмута свыше 0.5 ат.%, заставляют предполагать сложную природу твердых растворов в этой системе. Результаты исследований оптических свойств эпитаксиальных пленок свидетельствуют о качественном различном характере комплексов, образующихся в растворах $InSb-InBi$ и $InSb-In_2Bi$, что подтверждается кристаллохимическим анализом кристаллических структур $InSb$ и $InBi$: $InSb$ кристаллизуется в структурном типе сфалерита, $InBi$ – в структурном типе, производном от $CuAu$.

На **рис. 8** представлены теоретически рассчитанные зависимости изменения параметра элементарной ячейки для твердых растворов замещения и внедрения состава $InSb<Bi>$.

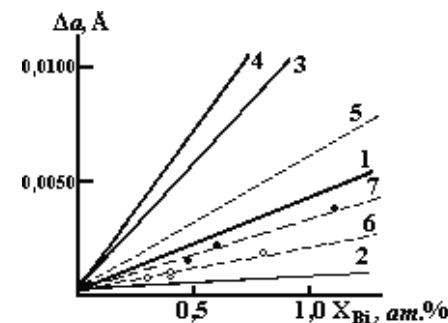


Рис. 8. Изменение параметра элементарной ячейки (Δa) твердых растворов $InSb<Bi>$:
1-Bi в позициях Sb,
2-Bi в позициях In,

- 3-Bi в тетраэдрических пустотах в подрешетке Sb,
- 4-Bi в тетраэдрических пустотах подрешетки In,
- 5-твердые растворы $\text{InSb} \langle \text{Bi} \rangle$, сочетающие механизмы 3 и 4,
- 6-твердые растворы $\text{InSb-In}_2\text{Bi}$ (экспериментальная зависимость),
- 7- твердые растворы InSb-InBi (экспериментальная зависимость)

Экспериментальные значения изменения параметра ячейки от состава твердых растворов InSb-InBi (прямая 7 на **рис. 8**) и $\text{InSb-In}_2\text{Bi}$ (прямая 6 на **рис. 8**) легли на две прямые между теоретическими значениями, соответствующими случаям замещения атомами Bi атомов Sb и In. При этом возможны два объяснения указанного хода экспериментальных зависимостей:

- преимущественное замещение атомами Bi атомов Sb и In,
- преимущественное замещение атомами Bi атомов Sb, а отрицательное отклонение обусловлено присутствием значительного количества вакансий.

Количественная оценка соотношения механизмов замещения в первом случае показывает, что образование дефектов (Bi_{In}) составляет ~25% в растворах InSb-InBi и ~60% в растворах $\text{InSb-In}_2\text{Bi}$. Однако столь значительное количество данных дефектов в последнем случае маловероятно, поскольку, согласно известному кристаллохимическому правилу Е.С.Макарова, *атомы примеси замещают атомы того компонента, с которым они не образуют химического*

соединения. Таким образом, вероятнее всего реализуется первый вариант для системы $\text{InSb-In}_2\text{Bi}$ и второй вариант для системы InSb-InBi .

1.1.3. Определение границ гомогенности твердых растворов.

Путь от соединения к материалу включает в себя множество этапов, основным из которых является изучение фазовых диаграмм и определение границ области гомогенности.

Пример. Оксосульфиды редкоземельных элементов $\text{R}_2\text{O}_2\text{S}$ (пр. гр. $P-3m1$; $z=1$), активированные редкоземельными металлами, являются высокоэффективными антистоксовыми люминофорами (зеленого и синего свечения) и в виде люминофорных покрытий, излучающих в ИК-области спектра, могут быть использованы для изготовления светодиодов, цифровых, буквенно-цифровых индикаторов и индикаторных табло, в цветном телевидении. Однако трудности выращивания монокристаллов высокого оптического качества связаны прежде всего с отсутствием полных сведений о тройных фазовых диаграммах в системе R-O-S. Для изучения квазибинарных сечений весьма перспективно использовать рентгенографический метод.

На **рис. 9** представлена зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов по разрезу $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.

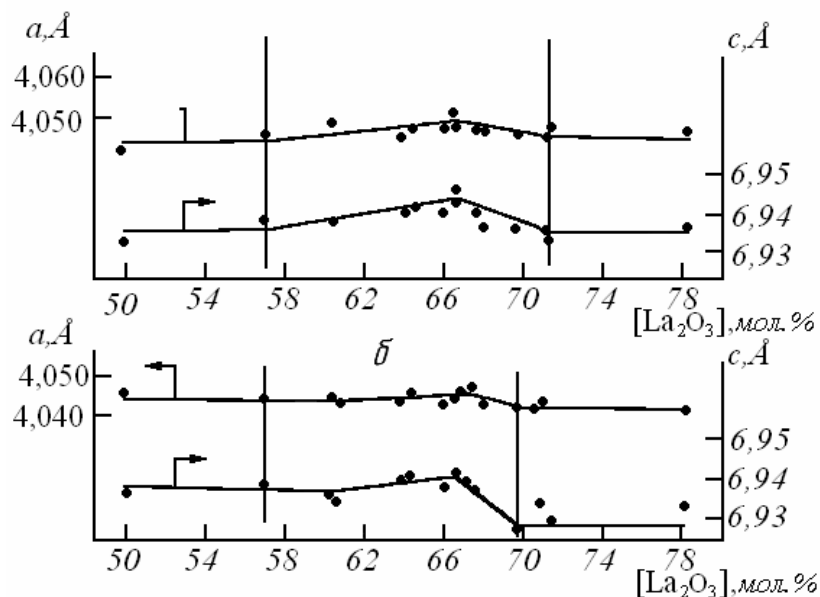


Рис.9. Изменение параметров элементарной ячейки a и c в зависимости от состава $\text{La}_2\text{O}_{2\pm x}\text{S}_{1\pm x}$ ($x\text{La}_2\text{O}_3-(1-x)\text{La}_2\text{S}_3$): при 1100°C (а) и при 1200°C (б)

В области гомогенности фазы $\text{La}_2\text{O}_{2\pm x}\text{S}_{1\pm x}$ графики изменения параметров элементарной ячейки имеют точку перегиба, соответствующую составу $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. Уменьшение параметров при переходе от $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ к La_2O_3 может быть связано как вычитанием серы и металла по механизму $\text{La}_{2-2/3x}[\]_{2/3x}\text{O}_2\text{S}_{1-x}[\]_x$ ($[\]$ – вакансия), так и с замещением серы на кислород: $\text{La}_2\text{O}_2(\text{S}_{1-x}\text{O}_x)$. В области составов $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{La}_2\text{S}_3$ уменьшение параметров элементарной ячейки можно объяснить только вычитанием кислорода и металла $\text{La}_{2-2/3x}[\]_{2/3x}\text{O}_{2-x}[\]_x\text{S}$.

Установить тип твердых растворов можно привлекая данные по измерению их плотности: $\rho = 1,6606Mz/V$ (M – молекулярная масса соединения в у.е., z – число формульных единиц в элементарной ячейке, V – объем элементарной ячейки в Å^3).

Таким образом, расчет показывает, что границе области гомогенности при 1100°C (0.1Па) со стороны La_2O_3 отвечает состав $\text{La}_2\text{O}_{2.14}\text{S}_{0.86}$ – $\text{La}_2\text{O}_2(\text{S}_{0.86}\text{O}_{0.14})$, а со стороны La_2S_3 – наиболее вероятный состав $(\text{La}_{1.97}[\]_{0.03})(\text{O}_{1.96}[\]_{0.04})\text{S}$. При 1200°C граничные области имеют составы соответственно $\text{La}_2\text{O}_{2.09}\text{S}_{0.91}$ – $\text{La}_2\text{O}_2(\text{S}_{0.91}\text{O}_{0.09})$ и $(\text{La}_{1.95}[\]_{0.05})(\text{O}_{1.93}[\]_{0.07})\text{S}$ (Данные составы определены, исходя из предположения о бездефектности исходного $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$).

1.1.4. Изучение вида упорядочения твердых растворов

Замещаемые и замещающие компоненты в твердых растворах замещения могут распределяться по кристаллографическим позициям атомно-кристаллических структур разными способами:

- статистически – полностью неупорядоченные (разупорядоченные) твердые растворы,
- упорядоченно в локализованной части кристалла – частично-упорядоченные твердые растворы,
- упорядоченно в одной или нескольких кристаллографических позициях структуры – упорядоченные твердые растворы.

Степень упорядоченности твердого раствора зависит от химической и кристаллохимической близости компонентов, кристаллической структуры и условий получения (скоростей кристаллизации и отжига, температуры закалки и т. д.), и во многих случаях упорядоченность не достигает 100%.

а. Разупорядоченные твердые растворы

Пример. Граничные составы твердых растворов в системе β - USe_2 - UTe_2 кристаллизуются в орторомбической сингонии с пр. гр. $Pnma$ и $Immm$ соответственно. На **рис.10** представлена зависимость параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора.

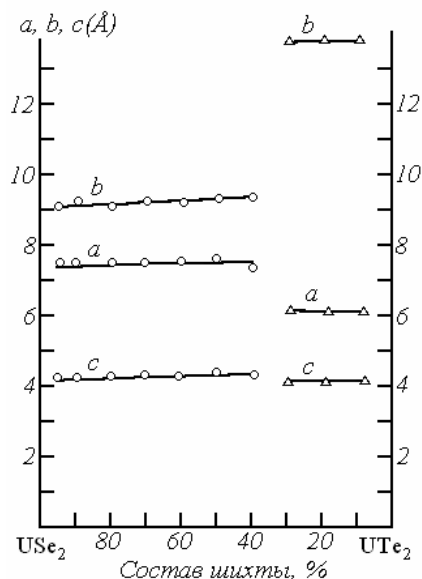


Рис.10. Зависимость параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора в системе USe_2 - UTe_2

В интервале составов (по шихте) от 95% USe_2 -5% UTe_2 до 40% USe_2 -60% UTe_2 существует твердый раствор на основе β - USe_2 , а в интервале составов (по шихте) от 30% USe_2 -70% UTe_2 до 10% USe_2 -90% UTe_2 существует твердый раствор на основе UTe_2 . Таким образом, в системе β - USe_2 - UTe_2 образуются ограниченные твердые растворы типа замещения, в структуре которых атомы Se статистически замещают атомы Te.

б. Упорядоченные твердые растворы

Сверхструктуры относятся к упорядоченным твердым растворам замещения, в которых молярное отношение компонентов выражается приблизительно целыми числами. Сверхструктуры образуются при медленном охлаждении расплавов со статистически неупорядоченным положением атомов. Образование сверхструктур сопровождается или (и) изменением симметрии, или (и) изменением размеров элементарной ячейки и резким изменением физических свойств. Параметры элементарной ячейки сверхструктуры связаны с параметрами подъячейки определенными соотношениями.

Сверхструктуры обычно образуются в системах, для которых разность между радиусами атомов имеет некоторое среднее значение. Если атомы разных металлов приблизительно равны друг другу, то неупорядоченный твердый раствор устойчив при низких температурах. Если атомы сильно различаются по размерам, то сверхструктура может не образоваться. В этом

случае даже при высоких температурах твердые растворы не возникают.

Образование упорядоченных твердых растворов (сверхструктур) выявляется дифракционными методами: рентгенографией, нейтронографией и электронографией.

Пример. Соединения $RSc_3(BO_3)_4$ и твердые растворы на их основе, имеющие подъячейку типа хантита $CaMg_3(CO_3)_4$ с пространственной группой $R32$ и параметрами $a_{гекс}$, $c_{гекс}$, принадлежат к семейству хантита. В зависимости от вида R (R-редкоземельные металлы) и условий получения соединения $RSc_3(BO_3)_4$ могут кристаллизоваться в гексагональной или моноклинной сингониях, поэтому и твердые растворы на их основе также могут иметь разную симметрию.

Параметры элементарной ячейки гексагональной и моноклинной сверхструктуры связаны с параметрами подъячейки со структурой хантита - пр. гр. $R32$ (a_{hex} , c_{hex})- следующими соотношениями:

пр. гр. $P321$

$$(a'_{hex} = a_{hex}, c'_{hex} = c_{hex}),$$

пр. гр. $P321$

$$(a'_{hex} = 2a_{hex}, c'_{hex} = 2c_{hex}),$$

пр. гр. $C2/c$

$$(a'_{mon} = 0.666\sqrt{c^2_{hex} + 0.75b^2_{hex}}, b'_{mon} = b_{hex}),$$

$$c'_{mon} = 0.666\sqrt{4c^2_{hex} + 0.75b^2_{hex}},$$

Условия роста (температура, состав расплава, затравочный материал, концентрация допантов) также оказывают влияние на симметрию кристаллов. Кристаллизация твердых растворов в том или ином виде симметрии определяет область их применения. Так, монокристаллы $LaSc_3(BO_3)_4$, допированные Pr, Nd, Er и Yb, обладают активными свойствами и на их основе могут быть созданы компактные лазеры, работающие в диапазоне длин волн $\lambda = 1.06-1.56$ мкм. В свою очередь монокристаллы $(Ce, Gd)Sc_3(BO_3)_4$, активированные Nd, характеризуются активно-нелинейными свойствами, и они перспективны в качестве лазеров с полупроводниковой накачкой и самоудвоением частоты стимулированного излучения. Создание эффективной активно-нелинейной среды на основе этих соединений невозможно без установления связи состава твердых растворов с их симметрией, так как относительная легкость перехода структуры твердых растворов из одной пространственной группы в другую с приобретением (или потерей) центра симметрии неразрывно связана с потерей (или приобретением) лазерным кристаллом нелинейно-оптических свойств. Однако состав монокристаллических твердых растворов, как правило, не совпадает с составом расплава за исключением конгруэнтно-плавящегося, знание

которого, в свою очередь, позволяет выращивать кристаллы большого размера.

Анализ систематических погасаний рефлексов, полученных при рентгеноструктурном анализе кристаллов $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr,Nd}$ на монокристалльном четырехкружном дифрактометре, свидетельствует о принадлежности $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr,Nd}$ к пространственным группам $C2/c$ или $C2$ моноклинной сингонии, а кристаллов $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}$ - к пространственным группам $P1$ или $P1$ триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=7.7356(4)$, $b=9.8533(8)$, $c=12.0606(8)\text{\AA}$, $\alpha=89.981(6)$, $\beta=105.437(5)$, $\gamma=90.045(6)^\circ$. Кристаллы $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}$ тестировались на возможность реализации в них процессов несинхронной генерации второй гармоники, по результатам чего они оказались centrosymmetric, т.е. для них пр. гр. $P1$.

На дифрактограммах измельченных в порошок монокристаллов $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}$ наблюдалось небольшое количество дополнительных рефлексов, которые отсутствовали на дифрактограммах измельченных монокристаллов $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr,Nd}$. Эти факты свидетельствуют об образовании *сверхструктуры*, т.е. структура кристаллов $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}$ представляет собой сверхструктуру к структуре $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$.

В кристаллической структуре $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ атом La находится в центре искаженной тригональной призмы, атомы Sc(1) и Sc(2) расположены в искаженных октаэдрах, а атомы B(1) и B(2) окружены атомами кислорода по вершинам треугольников. Параметры ячейки $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr,Nd}$ должны быть меньше, чем параметры подъячейки $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}$, так как $r_{\text{Cr}}^{\text{VI}} < r_{\text{Sc}}^{\text{VI}}$ и $r_{\text{Nd}}^{\text{VI}} < r_{\text{La}}^{\text{VI}}$ (r^{VI} -радиусы катионов), что и наблюдается в действительности (табл. 1). Сравнение же параметров подъячейки трех кристаллов $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}$ и $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr,Nd}$ показывает, что для $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}$ они наибольшие (табл.1).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек исследованных кристаллов (для $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}$ даны параметры подъячейки)

Характеристика	$\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}$	$\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr,Nd}$
Параметры ячейки, \AA			
a	7.727(1)	7.736(1)	7.731(1)
b	9.840(1)	9.853(1)	9.848(1)
c	12.046(3)	12.061(2)	12.055(2)
β , град	105.42(2)	105.44(2)	105.39(2)
Объем ячейки, \AA^3	882.93(1)	886.14(1)	885.04(1)

На первый взгляд этот факт вызывает недоумение, так как ионы хрома ($r_{\text{Cr}}^{\text{VI}}=0.615\text{\AA}$) и неодима ($r_{\text{Nd}}^{\text{VI}}=0.98\text{\AA}$) должны

частично замещать ионы скандия ($r_{Sc}^{VI} = 0.745 \text{ \AA}$) и лантана ($r_{La}^{VI} = 1.03 \text{ \AA}$) соответственно, вызывая уменьшение параметров ячейки $LaSc_3(BO_3)_4:Cr$ - $La(Sc,Cr)_3(BO_3)_4$ и $LaSc_3(BO_3)_4:Cr,Nd$ - $(La,Nd)(Sc,Cr)_3(BO_3)_4$ по сравнению с параметрами ячейки $LaSc_3(BO_3)_4$.

Найденные на порошковых дифрактограммах дополнительные рефлексы для $LaSc_3(BO_3)_4:Cr$, своеобразный характер изменения параметров ячеек $(LaSc_3(BO_3)_4$ и $LaSc_3(BO_3)_4:Cr,Nd$) и подъячейки $(LaSc_3(BO_3)_4:Cr)$, анализ всех структур свидетельствуют об упорядочении катионов Cr и Sc в октаэдрической позиции (или позициях) структуры $LaSc_3(BO_3)_4:Cr$ и о статистическом расположении атомов La и Nd в призматической позиции структуры $LaSc_3(BO_3)_4:Cr,Nd$

Доказательство этого положения можно получить из анализа результатов рентгеноструктурного исследования монокристаллов, выполненного в рамках одной и той же centrosymmetric пр. гр. $C2/c$ с координатами базисных атомов структуры моноклинной модификации хантита. Основываясь на валентных углах в октаэдрах $Sc(1)O_6$ и $Sc(2)O_6$, наиболее правильным из них является второй, а именно, $Sc(2)O_6$, так как валентный угол O-Sc(2)-O в $Sc(2)O_6$ ($\sim 177^\circ$) ближе к 180° , чем валентный угол O-Sc(1)-O в $Sc(1)O_6$ ($\sim 170^\circ$). Исходя из кристаллохимических свойств ионов Cr^{3+} , которые в

оксидных системах формируют правильные октаэдры, можно ожидать, что катионы Cr^{3+} будут располагаться в более правильных октаэдрах, а именно, в октаэдрах $Sc(2)O_6$. С другой стороны, межатомные расстояния катион-анион в октаэдрах $Sc(1)O_6$ структур $LaSc_3(BO_3)_4$ и $LaSc_3(BO_3)_4:Cr$ практически одинаковы (с учетом погрешности расчета), а в октаэдрах $Sc(2)O_6$ этих же структур они отличаются: расстояния катион-апикальный кислород меньше в $Sc(2)O_6$ структуры $LaSc_3(BO_3)_4:Cr$, чем аналогичные расстояния в структуре $LaSc_3(BO_3)_4$. Уменьшение этих расстояний за счет вхождения Cr приводит к увеличению расстояний катион-кислород в базовой плоскости октаэдра, что полностью согласуется с известным кристаллохимическим правилом: *при увеличении (уменьшении) одних расстояний в координационном полиэдре уменьшаются (увеличиваются) другие расстояния в том же полиэдре, причем не пропорционально*. Отсюда следует, что катионы Cr^{3+} , вероятнее всего, преимущественно входят в октаэдры $Sc(2)O_6$, причем входят упорядоченно. При этом не исключено "расщепление" кристаллографической позиции $Sc(2)$ на две: $Sc(2)'$ и $Sc(2)''$, причем в одну из них входят главным образом атомы Sc, а в другую – атомы Cr, что приводит к понижению симметрии кристалла $LaSc_3(BO_3)_4:Cr$.

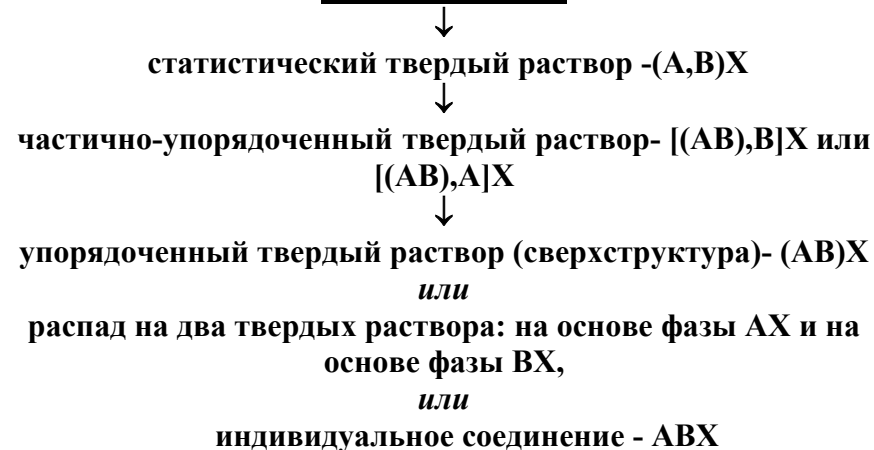
в. Частично-упорядоченные твердые растворы

Частичное упорядочение компонентов вызывает те же эффекты (или (и) изменение симметрии, или (и) параметров элементарной ячейки), что и *полное упорядочение*, однако это явление имеет место в локальной части кристалла, затрагивая ограниченное число элементарных ячеек.

Частичное упорядочение (как и *полное упорядочение*) обусловлено разными кристаллохимическими свойствами замещаемого и замещающего компонентов (разные значения формальных зарядов, размеров, величин электроотрицательности, отличие в электронном строении). Не исключено, что частичное упорядочение может быть стимулировано и условиями получения образцов. В этом случае кристаллохимические свойства замещающих и замещаемых компонентов могут быть и достаточно близкими. *Частичное упорядочение предвещает процесс или распада на два твердых раствора, или образования сверхструктуры (упорядоченного твердого раствора), или выделения второй фазы, или образования нового соединения, а перед частичным упорядочением наблюдается замещение компонентов, т.е. образование твердых растворов замещения.*

Данный процесс может быть представлен в виде схемы:

Система AX – BX



(Заметим, что такие же рассуждения могут быть применены и к твердым растворам внедрения).

Пример. В системе $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ в зависимости от соотношения компонентов образуются (или могут образоваться) фазы и соединения следующих составов: соединение $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (пр. гр. $C2/m$; $a_{\text{мон}}$, $b_{\text{мон}}$, $c_{\text{мон}}$) \rightarrow статистический твердый раствор замещения $(\text{Ga}_{2-x}\text{Sc}_x)\text{O}_3$ типа $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (пока не получен) \rightarrow частично-упорядоченный твердый раствор (пока не получен) \rightarrow упорядоченный твердый раствор $(\text{Ga}_{1.5}\text{Sc}_{0.5})\text{O}_3$ со сверхструктурой к структуре типа $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (пр. гр. $P 1$; $a \sim 3a_{\text{мон}}$, $b = b_{\text{мон}}$, $c = c_{\text{мон}}$) \rightarrow индивидуальные соединения (ScGaO_3 и $\text{Sc}_{12}\text{Ga}_{10}\text{O}_{33}$) \rightarrow статистический твердый раствор замещения состава $(\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x)\text{O}_3$ типа Sc_2O_3 (пр. гр. $Ia3$) с областью гомогенности большей, чем аналогичный твердый

раствор типа $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ из-за *правила полярности А.Е.Ферсмана* (пока не получен) \rightarrow соединение Sc_2O_3 (пр. гр. *Ia3*). Упорядоченный твердый раствор состава $(\text{Sc}_{1.5}\text{Ga}_{0.5})\text{O}_3$ со сверхструктурой к структуре типа Sc_2O_3 маловероятен из-за большей растворимости Ga_2O_3 в Sc_2O_3 по сравнению Sc_2O_3 в Ga_2O_3 .

Частичное упорядочение можно выявить при исследовании твердых растворов методами электронной микроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а также при изучении рентгеновских спектров поглощения - EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) и XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure). Наличие частичного упорядочения компонентов можно обнаружить при анализе результатов прецизионного структурного исследования монокристаллов, в частности, характера тепловых колебаний атомов, сопоставлении отдельных межатомных расстояний и т. д. Этот вид упорядочения также может вызвать отклонение от монотонной зависимости параметра элементарной ячейки от состава в закономерном ряду твердых растворов.

Частичное упорядочение катионов прежде всего можно ожидать для тех атомно-кристаллических структур, в которых в одной кристаллографической позиции находятся (или могут находиться) несколько кристаллохимически различных атомов:

в структурах семейства лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_4(\text{Ga}^{3+}, \text{M})_2\text{O}_{14}$ ($\text{M}=\text{Al}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$), семейства шеелита CaWO_4 (например, $(\text{Na}^{1+}, \text{R}^{3+})\text{MO}_4$ с $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$), семейства мелилита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (например, $(\text{Ca}^{2+}, \text{Y}^{3+})_2(\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+})(\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+})_2\text{O}_7$, $(\text{Ca}^{2+}, \text{Y}^{3+})_2(\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+})(\text{Al}^{3+}, \text{B}^{3+}, \text{Cr}^{3+})_2\text{O}_7$, $(\text{Ca}^{2+}, \text{Y}^{3+})_2(\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+})\text{Al}_2\text{O}_7$), семейства граната и др.

Пример. Атомы Sc в структуре граната общего вида $\{\text{A}_3\}[\text{B}_2](\text{C}_3)\text{O}_{12}$ (А-додекаэдрическая позиция, В-октаэдрическая позиция и С-тетраэдрическая) могут занимать как додекаэдрические позиции (позиции А), так и октаэдрические позиции (позиции В), также как и атомы Ga и Al, которые могут располагаться и в октаэдрических (В позиции), и в тетраэдрических (С позиции) с образованием внутренних твердых растворов: $\{\text{R}, \text{Sc}\}_3[\text{Sc}, \text{M}]_2(\text{M}_3)\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$). Частичное вхождение атомов Sc в додекаэдр (или М в октаэдр) приведет к «несовпадению» центров тяжести додекаэдров ScO_8 и RO_8 (или октаэдров ScO_6 и MO_6) из-за разных кристаллохимических свойств Sc и R (Sc и M), в частности, большие отличия в размерах атомов ($r_{\text{R}} \gg r_{\text{Sc}}$, $r_{\text{Sc}} \gg r_{\text{M}}$) или в величинах электроотрицательности, Это будет способствовать частичному упорядочению катионов R и Sc в

додекаэдрах (или Sc и M в октаэдрах) при определенных концентрациях замещаемых и замещающих атомов.

Частичное упорядочение катионов экспериментально обнаружено в монокристаллическом твердом растворе состава $\{Y_{2.93}Sc_{0.07}\}[Sc_{1.36}Ga_{0.64}]Ga_3O_{12}$ при электронно-микроскопическом исследовании. При сопоставлении экспериментального изображения с рассчитанным и с проекцией структуры граната на плоскость (100) выявлено частичное упорядочение катионов или в октаэдрических позициях, или в додекаэдрических (точно в каких определить не удалось). Параметр элементарной ячейки измельченного в порошок кристалла с частичным упорядочением ($a=12.4333(7)\text{\AA}$) больше, чем параметр ячейки кристалла того же самого состава, но без упорядочения ($a=12.4317(6)\text{\AA}$) (в скобках дано стандартное отклонение параметра).

Такая же ситуация имела место и для твердых растворов $\{R,Lu\}_3M_5O_{12}$ со структурой граната ($r_R \gg r_{Lu}$): исследование фазы общего состава $\{Y,Lu\}_3Al_5O_{12}$ методом ЯМР показало наличие порядка в твердом растворе состава $\{Y_{2.25}Lu_{0.75}\}Al_5O_{12}$, которое обусловлено частичным упорядочением атомов Y и Lu в додекаэдрической позиции. Упорядоченная и неупорядоченная фазы имели разные параметры элементарной ячейки.

1.1.5. Изучение кристаллохимических процессов, проходящих в системе а.Изменение формальных зарядов.

Пример. Твердые растворы общего состава $(La_{1-x}A^{2+}_x)MnO_3$ ($A^{2+}=Sr,Ba$) интересны как с практической, так и с теоретической точек зрения: в этих системах возможны фазовые переходы I и II рода, наблюдаются искажения Яна-Теллера, отдельные составы демонстрируют гигантское магнитосопротивление.

На **рис.11** представлены зависимости параметра подъячейки типа перовскита (пр. гр. *Pm3m*) от состава твердых растворов $(La_{1-x}Ba^{2+}_x)MnO_3$ (1) и $(La_{1-x}Sr^{2+}_x)MnO_3$ (2). Как видно из рисунка, с увеличением содержания Ba в твердом растворе $(La_{1-x}Ba^{2+}_x)MnO_3$ ($r_{La} \ll r_{Ba}$) (**рис. 11, прямая 1**) параметр ячейки увеличивается, т.е. зависимость прямолинейна. Однако с увеличением содержания Sr в твердом растворе $(La_{1-x}Sr^{2+}_x)MnO_3$ ($r_{La} < r_{Sr}$) концентрационная зависимость куполообразная (**рис. 11, кривая 2**).

Вполне вероятно, что в системе $(La^{3+}_{1-x}Sr^{2+}_x)MnO_3$ при увеличении концентрации ионов Sr^{2+} для сохранения электронейтральности системы происходят переходы $La^{3+} \rightarrow Sr^{2+}$, $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ ($r_{Mn}^{4+} < r_{Mn}^{3+}$).

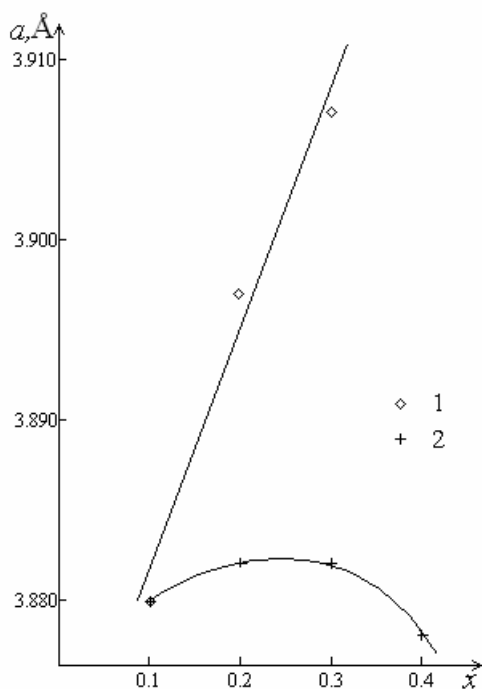


Рис. 11. Зависимость параметра элементарной подъячейки a от содержания атомов Sr(Ba) в твердых растворах общего состава $(La_{1-x}Ba_x)MnO_3$ (1) и $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ (2) структурного типа кубического перовскита

При достижении некоторой концентрации Sr процесс уменьшения параметра элементарной ячейки за счет разности размеров Mn^{4+} и Mn^{3+} превалирует над процессом увеличения параметра элементарной ячейки за счет разности размеров La^{3+} и Sr^{2+} , что не наблюдается в системе $(La_{1-x}Ba^{2+}_x)MnO_3$ из-за большего размера иона Ba^{2+} по сравнению с ионом Sr^{2+} .

б. Распад на два изоструктурных твердых раствора

Пример. Лангасит – $La_3Ga_5SiO_{14}$ – самый многообещающий материал для изготовления устройств на объемных и поверхностных акустических волнах. Особенностью строения $La_3Ga(1)Ga_3(2)(GaSi)(3)O_{14}$ (пр. гр. $P321$) является три позиции для атомов галлия: Ga(1) – октаэдрическая, Ga(2) – тетраэдрическая, Ga(3) – тригонально-пирамидальная, которую атомы кремния на 50% замещают атомы галлия; атомы La находятся в центре додекаэдра. Рентгенографическое изучение некоторых образцов $La_3Ga_5SiO_{14}$ показало расщепление дифракционных отражений 1010 и 2020, связанное с присутствием примесной фазы, изоструктурной с основной: параметры ячейки твердого раствора I находятся в интервале – $a \sim 8.16 \div 8.19 \text{ \AA}$, $c \sim 5.09 \div 5.11 \text{ \AA}$, а параметры ячейки твердого раствора II – $a \sim 8.11 \div 8.16 \text{ \AA}$, $c \sim 5.06 \div 5.09 \text{ \AA}$. Эти твердые растворы различаются прежде всего соотношением в них Ga и Si в позиции Ga(3): в твердом растворе I – $Ga > Si$, в твердом растворе II – $Si > Ga$ ($r_{Ga^{3+}} > r_{Si^{4+}}$).

1.2. Определение коэффициентов теплового расширения (сжатия)

Дифракционные методы весьма удобны и эффективны для определения коэффициентов теплового расширения: из-за малых размеров образца легко поддерживать одинаковую температуру во всем его объеме, эти методы позволяют

непрерывно регистрировать изменения параметров решётки по мере изменения температуры. Влияние тепловых полей скажется на сдвиге дифракционных линий, т.е. на уменьшении или увеличении межплоскостных расстояний.

Пример. Халькогениды редкоземельных элементов образуют многочисленный класс соединений, характеризующийся многообразием свойств в зависимости от состава и строения. Среди них есть диэлектрики, полупроводники и сверхпроводники; известны соединения, демонстрирующие уникальные магнитные и оптические свойства

На **рис. 12** представлены зависимости коэффициентов теплового расширения от температуры для фаз θ - Yb_2S_3 (пр. гр. $Ia3$) (а) и Yb_3S_4 (пр. гр. $Pnma$) (б).

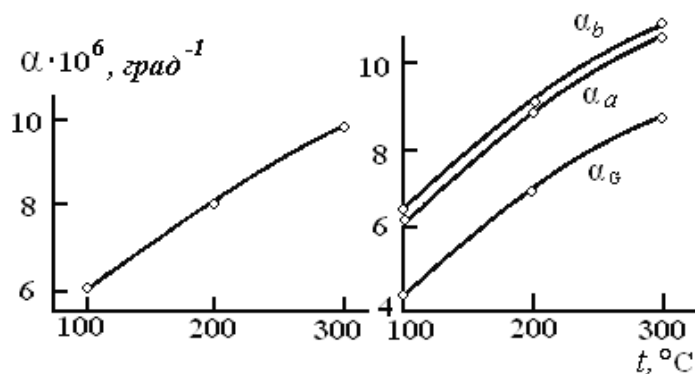


Рис. 12. Зависимости коэффициентов теплового расширения от температуры для фаз θ - Yb_2S_3 (а) и Yb_3S_4 (б).

Расчет линейного коэффициента теплового расширения

(ЛКТР) проведен по формуле $\alpha = (a_t - a_0) / a_0 \Delta t$, $\Delta t = t - t_0$ (°C) (4), где a_t и a_0 параметры ячейки соответственно при температуре t и при комнатной температуре t_0 . Значения ЛКТР для структуры Yb_3S_4 свидетельствует об анизотропии, что подтверждает ее цепочечный характер.

2. Задачи порошковой дифрактометрии, основанные на знании ширины дифракционных отражений

Мерой для оценки ширины дифракционного отражения является его *интегральная ширина* - величина β , которая измеряется на половине его высоты (**рис.13**): $\beta = I_{\text{интегр.}} / I_{\text{max}}$ (в радианах), где $I_{\text{интегр.}}$ - общая площадь пика, I_{max} - его максимальная высота.

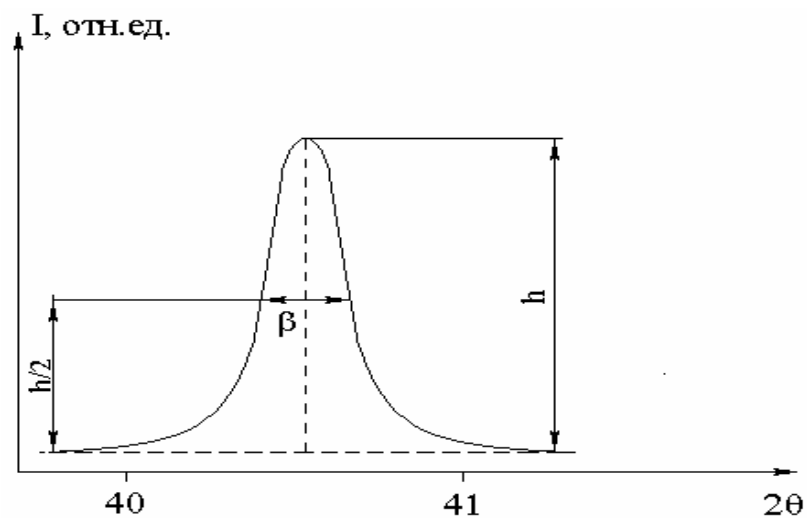


Рис. 13. Измерение ширины дифракционного отражения.

Расширение дифракционных отражений может быть вызвано несколькими причинами:

- *инструментальным расширением*, зависящим от условий съемки. Например, при съемке на дифрактометре экспериментальная ширина линии зависит от размеров щели счетчика;
- небольшим *искажением симметрии кристалла*. Например, во многих случаях искажение кубической ячейки настолько мало, что не приводит к расщеплению линий, а только вызывает их расширение;
- *дублетностью K_α -излучения*: дублет разрешается только при достаточно больших углах θ ;
- при малых (меньше 500\AA) *величинах кристаллитов* (блоков когерентного рассеяния) начинает проявляться заметное расширение линий;
- вариации в значениях межплоскостных расстояний, связанные с *микронапряжениями (напряжения II рода)*, также сказываются на расширении дифракционных линий. Необходимость в таком расширении следует непосредственно из закона Вульфа-Брэгга ($2d\sin\theta=n\lambda$): небольшие изменения в величинах d приводят к небольшим изменениям в значениях угла θ° для данной длины волны рентгеновского излучения.

Для учета инструментального расширения применяют съемку со стандартным веществом, для которого расширение линии (ширина стандарта $b_{\text{станд}}$) обусловлено только условиями съемки и спектральной шириной дублета K'_α .

Необходимо знать функции, описывающие распределение интенсивности дифракционной линии исследуемого вещества $F(x)$ с шириной B и стандарта $f(x)$ с шириной $b_{\text{станд}}$: $B=b_{\text{станд}}\beta/\int f(x)F(x)dx$, где $x=(2\theta_i-2\theta_{hkl})$, $2\theta_i$ - угол, измеренный в точке i , $2\theta_{hkl}$ -угол, соответствующий положению пика для рефлекса hkl . Если кривые выражаются функцией $e^{-\alpha x^2}$ (функция Гаусса), то $\beta=\sqrt{B^2-b_{\text{станд}}^2}$ ($\alpha=\pi/\beta^2$), если функцией является $1/(1+\alpha x^2)$ (функция Лоренца), то $\beta=B-b_{\text{станд}}$ ($\alpha=\pi^2/4\beta^2$). При других функциях получаются значения β , промежуточные между вычисленными по двум этим формулам. Обычно функция Гаусса достаточно хорошо передает форму дифракционной кривой.

2.1. Определение размера кристаллитов.

Для кубических кристаллов (*при отсутствии микронапряжений*) размеры кристаллитов L (\AA) могут быть найдены по формуле $L=k\lambda/\beta\cos\theta$ (5), где k -эмпирический коэффициент ($k\sim 1.0$), λ -длина волны в \AA , θ -дифракционный угол, β -выражена в единицах 2θ (и в радианах), т.е. величина, найденная в масштабе углов θ , должна быть удвоена.

Если для ряда дифракционных отражений выполняется условие $\beta_1/\beta_2 = \cos\theta_2/\cos\theta_1$, то расширение дифракционного пика обусловлено размерами кристаллитов.

Значения L , найденные из линий с разными индексами, могут различаться между собой при отклонении формы частиц от кубической, а также из-за одновременного влияния на ширину линии *размеров кристаллитов и микронапряжений*.

1. Если блоки имеют различные размеры по разным направлениям, то для кристаллов кубической сингонии их определить нельзя: каждая линия является суммой линий с различающим порядком hkl .
2. Если исследуемое вещество кристаллизуется не в кубической сингонии, то вычисление размеров кристаллитов усложняется (даже при отсутствии микронапряжений).

2.2. Определение величины микронапряжений (напряжения II рода).

Под *микронапряжениями, или напряжениями I рода* понимаются упругие напряжения. В этом случае напряжения меняются закономерно от кристалла к кристаллу и от точки к точке внутри данного кристалла.

Наличие *микронапряжений* скажется лишь на сдвиге ряда дифракционных линий, т.е. на *уменьшении или увеличении некоторых межплоскостных расстояний*, так как не у всех

зерен одинаково изменяются данные межплоскостные расстояния. В этом отличие этого сдвига линий от аналогичных сдвигов, происходящих из-за теплового расширения, или из-за изменений параметра ячейки, которые имеют место в твердых растворах с разной концентрацией одной из компонент.

Микронапряжения, или напряжения II рода могут быть определены как напряжения, варьирующие в широких пределах и беспорядочно как в отношении величины, так и в отношении направления, от зерна к зерну.

Если расширение линии обусловлено только *микронапряжениями*, то $\beta = 2(\Delta a/a) \operatorname{tg}\theta$ (6), где $a, \text{Å}$ – параметр элементарной ячейки, $\Delta a, \text{Å}$ – изменение параметра элементарной ячейки, вызванное присутствием микронапряжений, θ – дифракционный угол.

Исследование проводят при больших углах θ , близких к 90° , так как линии при этих углах будут более значительно расширяться в случае *напряжений I или II рода*.

Таким образом, если для ряда дифракционных отражений выполняется условие $\beta_1/\beta_2 = \operatorname{tg}\theta_1/\operatorname{tg}\theta_2$, то расширение дифракционного пика обусловлено *микронапряжениями*. Отсюда следует, что расширение линий, вызванное *малыми размерами кристаллитов и микронапряжениями, по-разному зависит от дифракционного угла*.

Во избежании влияния формы частиц на величины L и β целесообразно сравнивать β_1 и β_2 для линий, отличающихся лишь порядком отражения, т.е. имеющих символы $m/mkml$ и $n/nknl$.

Может быть использовано несколько методов определения отдельного влияния микронапряжений и величины кристаллитов на расширение линии, из них графический метод наиболее простой. Для отдельного определения влияния обоих факторов находят значения β для различных линий и наносят на график величины $1/L^2 = (\beta \cos \theta / \lambda)^2$ (ось ординат) в зависимости от $(\sin \theta / \lambda)^2$ (ось абсцисс). По нанесенным точкам проводят прямую до пересечения с осью ординат. Величина $1/L^2$, соответствующая $(\sin \theta / \lambda)^2 = 0$, дает истинное значение $1/L^2$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс - значение $(\Delta a / a)^2$.

Эта методика может быть реально использована при значительной величине эффекта уширения и преимущественном влиянии одного из факторов. В противном случае отчетливый результат получить не удастся.

Однако, определив интегральную ширину двух рефлексов стандартного вещества ($b_{\text{станд}}(1)$ и $b_{\text{станд}}(2)$) и исследуемого вещества (β_1 и β_2), в полученные результаты необходимо внести поправку на присутствие в первичном пучке двух характеристических волн $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, которая зависит от угла 2θ .

Окончательные формулы для расчета размеров кристаллитов и величины микронапряжений имеют соответственно следующий вид:

$$\beta = \{K^2 \times [B_2^2 - b_{\text{станд}}(2)^2] - 4[B_1^2 - b_{\text{станд}}(1)^2]\} / (a \times B_2 - 4 \times B_1);$$

$$\beta^2 = \{(K \times B_1) [B_2^2 - b_{\text{станд}}(2)^2] - B_2 [B_1^2 - b_{\text{станд}}(1)^2]\} / \{[(4 \times B_1) / a] - B_2\}, \text{ где}$$

$$K = \cos \theta_2 / \cos \theta_1,$$

B_1 , B_2 и $b_{\text{станд}}(1)$ и $b_{\text{станд}}(2)$ - соответственно интегральная ширина дифракционных отражений разных порядков от образца и эталона с поправкой на междублестное расширение.

3. Задачи порошковой дифрактометрии, основанные на знании интенсивности дифракционных отражений

Применение рентгеноструктурного анализа для определения пространственного расположения атомов в кристаллических структурах соединений разного состава является важным этапом как при получении новых веществ, так и при разработке новых методов синтеза уже известных соединений. *Знание кристаллической структуры необходимо для установления фундаментальной связи между составом, строением, свойствами и условиями получения соединений.*

Однако получение качественного монокристалла необходимого размера может оказаться трудной задачей, а

порой и невозможной. Гораздо чаще вместо ожидаемых монокристаллов образуется только мелкодисперсный кристаллический порошок нужного состава. Кроме того, многие технологически важные материалы очень часто встречаются лишь в виде поликристаллов, а иногда сознательно идут на измельчении монокристаллов. Структурное изучение соединений именно в этом состоянии, которое во многих случаях определяет присущие им важные для применения свойства и способно играть определяющую роль в понимании процессов их образования, потребовало развития в 60-х годах XX века порошковой дифракционной техники и порошковой дифрактометрии.

Можно выделить три основные задачи, которые решаются с помощью порошкового эксперимента: *определение, проверка и уточнение атомно-кристаллической структуры соединений.*

Решение каждой из этих трех задач основано на точном определении *интенсивности дифракционных отражений.*

Интенсивность дифракционного отражения можно выразить следующим соотношением:

$$I/I_0 = K(LPA)_{hkl} N F_{hkl}^2 \quad (7), \text{ где}$$

I_0 -интенсивность первичного пучка, L -фактор Лоренца, P -поляризационный фактор, N -множитель повторяемости,

F_{hkl}^2 -структурный фактор: $F_{hkl} = f(x_i, y_i, z_i, u_{ij}, p_i)$ – структурная амплитуда (x_i, y_i, z_i - координаты атомов, u_{ij} - анизотропные тепловые параметры, p_i -заселенность кристаллографической позиции).

A -абсорбционный множитель интенсивности (фактор поглощения).

Величина K определяется следующим образом:

$K = K'V$ - при съемке на прохождение, V -облучаемый объем образца,

$K = K'(1/2\mu)$ - при съемке на отражение (поликристаллический шлиф или иной плоский образец), μ -линейный коэффициент поглощения, взятый для монокристалльного образца.

$$K' = [e^4 \lambda^3 / (m^2 c^4)] [N^2 / (32\pi R_G)], \text{ где}$$

e и m -заряд и масса электрона, c -скорость света, λ -длина волны рентгеновского излучения; значение $(e^4 \lambda^3 / m^2 c^4) = 28.9 \times 10^{-26} \text{ см}^2$ (излучение CuK_α) является величиной постоянной.

N -число элементарных ячеек на единицу объема,

R_G -радиус камеры или окружности, по которой движется счетчик в дифрактометре,

L -ширина полосы почернения или высота щели счетчика.

L – фактор Лоренца (фактор интегральности, или кинематический фактор). Этот множитель включает в себя ту

добавочную угловую зависимость интенсивности, которая возникает при интегрировании, т.е. вследствие перехода от максимальной к интегральной интенсивности. Фактор Лоренца имеет разную величину для различных отражений и, следовательно, меняет соотношение между интенсивностями дифракционных отражений. Кроме того, формулы интегральной интенсивности зависят от конкретной геометрии метода съемки, что также учитывается угловым фактором Лоренца. Так, в методе порошковой дифрактометрии величина L рассчитывается по формуле: $L=1/(\sin^2\theta\cos\theta)$ (8).

P-поляризационный фактор. При съемках в камерах-монокроматорах пучок рентгеновских лучей поляризуется после отражения от кристалл-монокроматора. В этом случае поляризационный фактор $P=(1+\cos^22\theta)/2$ (9) заменяется на $P=(1+\cos^22\theta\cos^22\alpha)/(1+\cos^22\alpha)$ (10) (α -дифракционный угол для отражающей плоскости кристалл-монокроматора; для графитового монокроматора $\alpha=13,17^\circ$).

H- фактор повторяемости. Он зависит от класса симметрии кристалла и равен числу семейств плоскостей кристалла, принимающих участие в создании данной линии и имеющих одинаковую интенсивность.

F_{hkl}^2 – *структурный фактор* - квадрат амплитуды волны, рассеянной одной элементарной ячейкой в направлении,

определяемом индексами hkl . Он зависит от пространственного расположения атомов в элементарной ячейке, т.е. от атомно-кристаллической структуры кристалла.

$$F_{hkl}^2 = F_{hkl} \times F_{hkl}^*, \text{ где}$$

F_{hkl} – структурная амплитуда, F_{hkl}^* - комплексно-сопряженная величина: $F_{hkl} = \sum f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$, $F_{hkl}^* = \sum f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$.

Суммирование ведется по всем атомам в пределах одной элементарной ячейки. Иначе эту зависимость можно записать в виде:

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}; F_{hkl}^* = A_{hkl} - iB_{hkl}, F_{hkl}^2 = A^2 + B^2 \quad (11)$$

$$A = \sum f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (12), B = \sum f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (13)$$

Входящие в эти выражения атомные амплитуды рассеяния f_j с поправкой на температуру являются функцией $\sin\theta/\lambda$ и берутся из Интернациональных таблиц для нейтральных атомов или ионов. Причем коэффициент, взятый для конкретного атома (или атомов), позволяет учитывать дефектность данной кристаллографической позиции или совместную занятость этой позиции несколькими атомами.

3.1. Определение атомно-кристаллической структуры

Атомно-кристаллическая структура – пространственное расположение атомов в кристаллических структурах органических и неорганических соединений.

Для определения атомно-кристаллической структуры (структурного мотива) на основе набора $F_{\text{нк}}^2$, полученного после обработки экспериментальных значений *интегральных интенсивностей*, достаточно применить к нему монокристалльные методы, такие как *метод Патерсона или прямые методы*. Действительно, такой подход приводит к успеху, особенно в тех случаях, когда число атомов в независимой части элементарной ячейки, а также количество перекрывающихся рефлексов невелико.

Развитые за последние годы новые методы работы с поликристаллическими образцами позволяют уверенно определять структуры соединений, содержащих до 30 и более неводородных атомов в независимой части элементарной ячейки. Эти соединения являются представителями различных классов материалов, как неорганических (высокотемпературные сверхпроводники, магнитные, лазерные материалы и материалы нелинейной оптики, твердые электролиты, цеолиты и др), так и органических (красители, фармацевтические препараты, биологически активные вещества и др).

3.2. Проверка атомно-кристаллической структуры.

Довольно часто перед исследователями стоит задача подтверждения того или иного известного структурного мотива для полученного соединения. Для этих целей служит расчет

теоретических интенсивностей по формуле (7), причем максимальная интенсивность дифракционного отражения принимается за 100%. Далее рассчитанная интенсивность сравнивается с экспериментальной и на основе корректного их совпадения судят о правильности выбранного структурного мотива.

Пример. Твердый раствор $(K_{0.80}Na_{0.20})Cl$ кристаллизуется в кубической сингонии пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с параметром элементарной ячейки $a=6.162\text{\AA}$. Атомы К (80%) и атомы Na (20%) статистически занимают кристаллографическую позицию $4a$ с координатами атомов $0\ 0\ 0$, атомы Cl занимают позицию $4b$ с координатами $0\ \frac{1}{2}\ 0$.

В табл. 2 и 3 приведены результаты расчета факторов интенсивности и интенсивности ряда дифракционных отражений для твердого раствора $(K_{0.80}Na_{0.20})Cl$:

$$\sin\theta/\lambda \rightarrow 4\sin^2\theta/\lambda^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$$

$L \rightarrow$ по формуле (8), $P \rightarrow$ по формуле (10), $F_{\text{нк}}^2$ -по формуле (11),

$$\begin{aligned} A \text{-по формуле (12): } A = & 32\cos^2 2\pi[(h+k)/4]\cos^2 2\pi[(k+l)/4] \times \\ & \times \{ \cos 2\pi kx [\cos 2\pi ky \cos 2\pi lz + \cos 2\pi ly \cos 2\pi kz] + \\ & + \cos 2\pi hy [\cos 2\pi kz \cos 2\pi lx + \cos 2\pi lz \cos 2\pi kx] + \\ & + \cos 2\pi hz [\cos 2\pi kx \cos 2\pi ly + \cos 2\pi lx \cos 2\pi ky] \} \end{aligned}$$

$$B=0$$

Кратность общего положения-192 (Интернациональные
таблицы по кристаллографии)

$$A_{(K,Na),Cl}=(4/192)A$$

$$A_{(K,Na)}=4 \text{ при любых значениях } hkl$$

$$A_{Cl}=4 \text{ при четных значениях } hkl$$

$$A_{Cl}=-4 \text{ при нечетных значениях } hkl$$

$$F_{hkl}=4[(0.80f_K+0.20f_{Na})+f_{Cl}] \text{ - при четных значениях } hkl$$

$$F_{hkl}=4[(0.80f_K+0.20f_{Na})-f_{Cl}] \text{ - при нечетных значениях } hkl$$

$$I_{hkl}=(LPA)_{hkl} HF^2_{hkl} \text{ (7) (фактор поглощения в данном случае } A=1)$$

**Таблица 2. Расчет факторов интенсивности для твердого
раствора (K_{0.80}Na_{0.20})Cl**

hkl	sinθ/λ	f _{Na}	f _K	f _{Cl}	LP	H	A _(K,Na)	A _{Cl}	F ² _{hkl}
200	0.1623	8.6	14.1	12.2	14.77	6	4	4	100.8
220	0.2295	8.0	12.7	10.8	6.88	12	4	4	90.2
222	0.2811	7.3	11.5	9.8	4.30	8	4	4	81.8
400	0.3246	6.5	9.9	9.0	3.07	6	4	4	72.9
420	0.3629	6.2	9.0	8.7	2.38	24	4	4	68.6

**Таблица 3. Экспериментальные - I_{эсп}% (взяты из базы
данных PDF-2, карточка 26-092) и вычисленные - I_{выч}% (по
формуле (7) и по программе LAZY) значения
интенсивностей отражений для твердого раствора
(K_{0.80}Na_{0.20})Cl**

hkl	I _{эсп} %	I _{выч}	I _{выч} %	I _{выч(LAZY)} %
200	100	8932.9	100	100
220	53	7446.9	83	66
222	14	2813.9	32	21
400	5	1342.8	15	9
420	12	3918.4	44	23

В настоящее время используется много компьютерных программ для расчета теоретических порошкограмм, наиболее известная из них – программа LAZY. В табл. 3 приведены теоретические значения интенсивностей отражений, рассчитанные по этой программе (величина I_{выч(LAZY)}%). Из табл.3 следуют несколько завышенные значения I_{выч}%, рассчитанные по формуле (7) по сравнению с расчетом по программе LAZY – I_{выч(LAZY)}, учитывающей поправку на температуру.

3.3. Уточнение атомно- кристаллической структуры

Огромное влияние на развитие порошкового структурного анализа оказало появление *полнопрофильного метода уточнения, или метода Ритвельда*, предложенного в 1969 г голландским исследователем Х.М.Ритвельдом (Rietveld). Метод основан на гипотезе об определенной структурной модели изучаемого соединения, которая позволяет рассчитать его теоретическую порошковую дифракционную картину. Все последующие этапы уточнения структуры преследует цель добиться лучшего соответствия между теоретической (расчетной) и экспериментальной дифракционными картинами.

Одна из главных особенностей при получении экспериментальной дифрактограммы, которую предполагается использовать для уточнения структуры по методу Ритвельда, связана с увеличением времени экспозиции образца, в течение которого идет счет интенсивности дифрагированного луча. Если при рутинной съемке время этой экспозиции составляет 2 сек, то в таких экспериментах оно возрастает до 15 сек, повышая точность оценки интенсивности.

Другая особенность заключается в уменьшении шага сканирования, необходимом при увеличении числа данных, используемых для уточнения структуры. Обычно число точек, в

которых измеряется интенсивность, составляет несколько тысяч, а шаг сканирования составляет 0.02°

Итак, в основе определения структур методом Ритвельда лежит сопоставление расчетных и экспериментальных значений интенсивности дифракционных отражений, которые измеряются в определенных точках дифрактограммы, получаемой при шаговом сканировании образца. Следует иметь в виду, что при таком сравнении расчетная интенсивность складывается из интенсивности фона и интенсивности *i*-й точки дифрактограммы.

В методе Ритвельда вычисленная интенсивность дифракционного спектра (величина $y_{i\theta}$) в каждой точке измерений *i* описывается формулой:

$$y_{i\theta} = \Sigma(LPA)_{hkl} \Phi \Delta\theta_{ik} F_{hkl}^2 N Y_{hkl} + B_i \quad (14),$$
 где

- L**-фактор Лоренца, **P**-поляризационный фактор,
- A**-поправка на поглощение излучения в образце,
- Φ**-функция, описывающая профиль пика,
- $\Delta\theta_{ik} = (2\theta_i - 2\theta_{hkl})$, $2\theta_i$ - угол, измеренный в точке *i*, $2\theta_{hkl}$ -угол, соответствующий положению пика для рефлекса *hkl*,
- F_{hkl} - структурная амплитуда,
- N**-кратность рефлекса с индексами *hkl*,
- Y_{hkl} -текстурная поправка для отражения *hkl*,

V_i -функция, описывающая интенсивность фона.

При работе с экспериментальными данными изначально предполагают, что кристаллиты в образце ориентированы случайным образом, т.е. изотропно. Это дает возможность всем атомным плоскостям с различными индексами hkl в равной степени вносить вклад в рассеяние. Однако довольно часто кристаллиты обладают существенной анизотропной формой пластинок или иголок. В таком случае у анизотропных кристаллитов существуют выделенные направления: у пластинок - нормаль к поверхности, у иголок - направление оси иголок. В этом случае могут возникнуть эффекты преимущественной ориентации в пространстве, или *текстуры*, когда *распределение ориентации в пространстве кристаллитов внутри образца не изотропно, а имеет одно или несколько выделенных направлений*. Это приводит к значительным изменениям дифракционной картины: предпочтительный вклад в рассеяние определенных атомных плоскостей и подавление всех остальных рефлексов. Для учета явления *текстуры* (Y_{hkl} в формуле (14)) в порошковых дифракционных экспериментах предложены разнообразные подходы. Существуют две основные модели расчета, которые требуют задания оси *преимущественной ориентации* и всего лишь одного уточняемого параметра:

0. Модель Rietveld-Toraya: $Y_{hkl} = [G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha_K^2)]$,

1. Модель March-Dollase: $Y_{hkl} = [G_1^2 \cos^2 \alpha_K + (1/G_1) \sin^2 \alpha_K]^{-3/2}$,

G_1, G_2 - переменные величины (уточняемые параметры):

$G_1=0$ в модели Rietveld-Toraya, $G_1=1$ в модели March-Dollase в случае отсутствия преимущественной ориентации.

α_K - угол между направлениями рассеивающего вектора d_K^* и ориентации кристаллитов.

В **табл. 4** представлен пример внешнего вида вводимого файла, где на LINE 2 (восьмая позиция) представлен выбор модели: **0** - Модель Rietveld-Toraya, **1** - Модель March-Dollase (в примере выбрана именно эта модель).

Для облегчения расшифровки и уточнения кристаллической структуры желательно готовить образцы таким образом, чтобы уменьшить текстурные эффекты (съемка с разрыхлителем-крахмалом, вращение образца), однако полностью от этого эффекта избавиться не удастся. В таких случаях надо попытаться определить направление текстуры, или ось преимущественной ориентации. Эту задачу можно решить либо опираясь на известные структурные данные, либо проведя два измерения - на отражение и на просвет - и получить две порошковые дифрактограммы с противоположным проявлением текстуры. Сравнение этих дифрактограмм в ряде случаев позволяет оценить и величину коэффициента Y_{hkl} в

формуле (14), причем направление преимущественной ориентации должна быть задана (PREFDIR, табл. 4. Обратим внимание, что на этой же строчке первая цифра обозначает число независимых кристаллографических позиций в структуре, которые занимают атомы, вторая цифра-число формульных единиц в элементарной ячейке–величина **Z**).

Правильный выбор функции формы пика (**Φ** в формуле (14)) - одна из наиболее важных задач уточнения структуры по методу Ритвельда. Это связано с тем, что форма регистрируемого рефлекса зависит от многих параметров: источника излучения, спектра первичного луча, расходимости первичного луча, регулируемой системой щелей, способа регистрации отражения и типа детектора.

Существует довольно много функций, описывающих форму пика, где в качестве аргумента используется величина $X = \Delta\theta_{ik}/H_{hkl}$, $\Delta\theta_{ik} = (2\theta_i - 2\theta_{hkl})$, H_{hkl} -полная ширина дифракционного максимума рефлекса hkl на половине его высоты (full-width-at-half-maximum-FWHM= H_{hkl}):

0. $[C_0^{1/2}/(H_{hkl}\sqrt{\pi})] \exp(-C_0X^2)$ - Gaussian (**G**):

$$C_0 = 4 \ln 2$$

1. $[C_1^{1/2}/(\pi H_{hkl})] \times [1/(1+C_1X^2)]$ - Lorentzian (**L**):

$$C_1 = 4$$

2. $[2C_2^{1/2}/(\pi H_{hkl})] \times [1/(1+C_2X^2)]^2$ - Lorentzian I:

$$C_2 = 4(\sqrt{2}-1)$$

3. $[C_3^{1/2}/(2H_{hkl})] \times [1/(1+C_3X^2)]^{3/2}$ - Lorentzian II:

$$C_3 = 4(\sqrt{2^{2/3}}-1)$$

4. Split Pearson VII (**SPVII**):

Низкоугловая область-**SPVII-L**

$$C_4 \{1 + [(1+A)/A]^2 \times [(2^{1/m(L)}-1) \times \Delta\theta_{ik}^2]^{-m(L)}\}$$

Высокоугловая область- **SPVII-H**

$$C_4 [1 + (1+A)^2 \times (2^{1/m(H)}-1) \times \Delta\theta_{ik}^2]^{m(H)}$$

A-уточняемый параметр асимметрии. Параметры формы m_L и m_H могут быть уточнены индивидуально, как функция $2\theta_{hkl}$ в профильной функции **PVII** (см. ниже-функция 6).

$$C_4 = (2/\sqrt{\pi}) \times [(1+A)/H_{hkl}] \times \{1/[A\Gamma(m_L-0.5)]/[\sqrt{2^{1/m(L)}-1} \times \Gamma(m_L)] + [\Gamma(m_H-0.5)]/[\sqrt{2^{1/m(H)}-1} \times \Gamma(m_H)]\}$$

5. $\eta L + (1-\eta)G$ –pseudo-Voigt (**pV**):

η - «коэффициент смешения», $0 < \eta < 1$, $\eta = NA + NB \times (2\theta_{hkl})$,

L - Lorentzian, **G** – Gaussian;

6. $(C_5/H_{hkl}) \times [1 + 4(2^{1/m}-1) \times X^2]$ –Pearson VII (**PVII**):

$$m = NA + NB/2\theta_{hkl} + NC/(2\theta_{hkl})^2$$

PVII=L, если $m=1$,

PVII=G, если $m=\infty$,

$$C_5 = [2H_{hkl}(m) \times (2^{1/m} - 1)^{1/2}] / [H_{hkl} \times (m-0.5) \times \sqrt{\pi}],$$

$$H_{hkl} = (U \text{tg}^2 \theta_{hkl} + V \text{tg} \theta_{hkl} + W)^{1/2}$$

7. $\eta L + (1-\eta)G$ -Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (**TCHZ**):

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3, \quad q = \Gamma_L / \Gamma$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} = H_{hkl}$$

$$A = 2.69269, \quad B = 2.42843, \quad C = 4.47163, \quad D = 0.07842$$

$$\Gamma_G = (U \operatorname{tg}^2 \theta_{hkl} + V \operatorname{tg} \theta_{hkl} + W + Z / \cos^2 \theta)^{1/2}, \quad \Gamma_L = X \operatorname{tg} \theta + Y / \cos \theta$$

NA, NB, NC, U, V, W, X, Y, Z – уточняемые параметры.

В табл. 4 на LINE 2 цифрой (см. выше цифру при функции) указывается выбор функции профиля. В настоящее время в рентгеновской кристаллографии при расчетах по методу Ритвельда в основном используются две формулы, характеризующие функцию формы пика – pseudo-Voigt (5) и Pearson VII (6).

Интенсивность фона (B_i в формуле (14)) может быть получена тремя способами:

- по предложенной таблице интенсивностей фона (табл. 4, LINE 2, четвертая позиция=1),

- по линейной интерполяции между выбранными точками в образце (табл. 4, LINE 2, четвертая позиция= n – число точек),

- по специально выбранной функции: $B_i = \sum b_n [(2\theta_i / 2\theta_x) - 1]^n$ (табл. 4, LINE 2, четвертая позиция=0), где b_n – полином 5-й степени, $2\theta_x$ – начальный угол полинома (табл. 4, LINE 4, четвертая позиция).

В табл. 4 приведен пример вводимого файла для однофазного образца (LINE 2, третья позиция – количество

уточняемых фаз) шихтового состава $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Первая позиция на LINE 2 указывает выбор источника излучения (0 – рентгеновское излучение; 1 – поток нейтронов; 2 – расчет образца, рентгеновское излучение; 3 – расчет образца, поток нейтронов).

На LINE 3 (табл. 4) даны контрольные параметры: **цифра 0 – исключить** (наблюдаемые и рассчитанные интенсивности при каждом шаге (1-ая позиция), принтер (2-ая позиция), список начальных рефлексов с индексами, шириной, позициями, LP факторами и факторами смещения (6-ая позиция), список уточненных данных (7-ая позиция), список перекрывающихся рефлексов (8-ая позиция)), **цифры 1 или 2 – приводить** (структурные факторы и R_B -фактор – **цифра 1**; структурные факторы, R_B -фактор, $|F|_o$ и $|F|_v$, R_F -фактор – **цифра 2** (3-ья позиция), корреляционная матрица (4-ая позиция), вывод файла с результатами из последнего цикла уточнения (5-ая позиция), операторы симметрии (9-ая позиция)).

На LINE 4 (табл. 4) приводятся значения $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, отношение интенсивности $K_{\alpha 2} / K_{\alpha 1}$, область рассчитанного профиля в единицах H_{hkl} , коэффициент монохроматора M в поляризационном факторе P при расчете $LP = (1 + M \cos^2 \theta) / (\sin^2 \theta \times \cos \theta)$, коэффициент поглощения (не учитывается), угол 2θ , меньше которого пики корректируются для асимметрии.

На LINE 5 (табл. 4) задаются параметры уточнения: число циклов (CYCLS), окончание работы, когда все рассчитанные изменения меньше стандартных (EPS), группа факторов релаксации (RELAX P_CALC) для изменений: координат атомов и изотропных тепловых факторов (1-ая позиция), анизотропных тепловых параметров (2-ая позиция), ширина профиля, асимметрия, общий температурный параметр и параметры преимущественной ориентации (3-ья позиция), параметры элементарной ячейки, нулевое значение $2\theta_{hkl}$, общий шкальный фактор и заселенности позиций (4-ая позиция).

Таблица 4. Пример расчета структуры структуры фазы шихтового состава $Ca_3NbGa_3Si_2O_{14}$

Ca3NbGa3Si2O14	
0 5 1 0 1 0 0 1 2	LINE 2
00211000100	LINE 3
1.5405 1.5443 .5000 60.0000 8.0000 1.0000 1.0000 40.	LINE 4
8 .10 .90 .90 .90 .90	CYCLS EPS RELAX P_CALC
.00 4.50	XCLUDED REGION
6	PARAMS REFINED
.0001 .0001 .0001 .0000 .000 .0000 .0001	ZER DISP TRANS pqr t
.5000 .5000 .5000 .0000 .0000 .0000 .5000	CODEWORDS
20.1599 9.9579-139.9116 -79.0948 756.3544	BACKGROUND
20.5000 30.5000 40.5000 50.5000 60.5000	CODEWORDS
langasite	PHASE NUM
8 1 2.00 .001.00	PHASE NUMBER 1
P 3 2 1	#ATMS #FU PREFDIR
CA CA .42354 .00000 .00000 .75943 .50000	SPACE GROUP
.50 .00 .00 .50 .50	x y z B N
.02598 .06115-.00262 .03052 .03106 .06218	BETAS
.50 .50 .50 .50 .25 .25	

NB NB .00000 .00000 .00000 1.34520 .16666	x y z B N
.00 .00 .00 .50 .50	
.03572 .03572 .01106 .01789 .00000 .00000	BETAS
.50 .50 .50 .25 .00 .00	
SI SI .33333 .66667 .53210 .11922 .32000	x y z B N
.00 .00 .50 .50 .50	
-.01144-.01144 .14009-.00573 .00000 .00000	BETAS
.50 .50 .50 .25 .00 .00	
GA GA .33333 .66667 .53210 .11922 .01333	x y z B N
.00 .00 .50 .50 .50	
-.01144-.01144 .14009-.00573 .00000 .00000	BETAS
.50 .50 .50 .25 .00 .00	
GA2 GA .73868 .00000 .50000 .72822 .50000	x y z B N
.50 .00 .00 .50 .50	
.03085 .02294 .03002 .01149 .00411 .00820	BETAS
.50 .50 .50 .25 .25 .50	
O1 O .33333 .66666 .27168 1.36357 .32859	x y z B N
.00 .00 .50 .50 .50	
.06262 .06262-.14683 .53131 .00000 .00000	BETAS
.50 .50 .50 .25 .00 .00	
O2 O .40272 .31100 .31570 1.69818 1.00000	x y z B N
.50 .50 .50 .50 .50	
.18169 .02934 .00905 -.16698 -.16393 .03036	BETAS
.50 .50 .50 .50 .50 .50	
O3 O .21777 .05839 .78814 1.39479 1.00000	x y z B N
.50 .50 .50 .50 .50	
.03506 .02513 .00443 .02722 -.0180 .04166	BETAS
.50 .50 .50 .50 .50 .50	
.413E-02 .0009	SCALE B(OVERALL)
10.50 .50	
.14975.23422 .10857 .00000 .00000 .00000	U V W Z X Y
.50 .50 .50 .00 .00 .00	
8.0974 8.0974 4.985390.000090.0000120.000	CELL PARAMETERS
.50 .50 .50 .00 .00 .00	
1.06696 .00000 .17703	PREF1 PREF2 RIET_ASYM
.50 .00 .50	
-.2248 .0115 .0000	NA NB NC (MIX_PARAMS)
.50 .50 .00	
.0000 .0000 .0000	NA NB NC (HIGH SIDE)
.00 .00 .00	
.0000	PEARSON ASYM.FACTOR
.00	
21110 .9500	CALCOMP INFO

Уточнение атомно-кристаллической структуры можно разделить на два этапа. На *первом этапе* идет уточнение параметров, которые объединяются под общим названием **«профильные параметры»:**

-коэффициент приведения к абсолютной шкале –величина S (SCALE, табл. 4),

-параметры b_n -полинома (BACKGROUND, табл. 4),

-нуль счетчика (ZER, табл. 4), на основе которого находится расчетное значение угла $2\theta_{hkl}$ брэгговского рефлекса,

-смещение образца (DISP, табл. 4),

-коэффициент пропускания (TRANS, табл. 4),

-неровности поверхности образца (p q r t, табл. 4). Расчет ведется по одной из четырех моделей (LINE 2, девятая цифра):

1- комбинация моделей Sparks и Suortti:

$$S_R = r \{ 1.0 - p[\exp(-q)] + p[\exp(-q/\sin\theta)] \} + (1-r)[1 + t(\theta - \pi/2)],$$

2 – модель Sparks et al (прямая линия): $S_R = 1.0 - t(\theta - \pi/2)$

3 – модель Suortti et al (экспонента):

$$S_R = 1.0 - p[\exp(-q)] + p[\exp(-q/\sin\theta)],$$

4 – модель Pitscke et al:

$$S_R = 1.0 - [pq(1.0 - q)] - (pq/\sin\theta) \times (1.0 - q/\sin\theta).$$

-параметры элементарной ячейки $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ (CELL PARAMETERS, табл. 4).

-параметры функции профиля (U V W Z X Y; NA NB NC, табл. 4).

Кроме того, в процессе уточнения рассчитываются величины, характеризующие:

- асимметрию пика - $u_{испр} = u_{выч} A_{as}$, где A_{as} - уточняемый параметр асимметрии (ASYM, табл. 4),

- параметр Y_{hkl} (PREF1 PREF2, табл. 4), характеризующий преобладающую ориентацию кристаллитов в образце (параметр текстурирования),

- общая тепловая поправка (B(OVERALL), табл. 4),

Заметим, чем точнее будут определены *профильные параметры*, тем точнее будет конечный результат.

На *втором этапе* уточняются параметры, которые объединяются под названием **«структурные параметры»:**

-координаты базисных атомов (x y z, табл. 4),

-индивидуальные тепловые поправки в изотропном (B, табл.4) или анизотропном (BETAS, табл. 4) приближениях,

-заселенности позиций (N, табл. 4).

Все эти коррекции позволяют добиться лучшего соответствия между вычисленными и экспериментальными интенсивностями.

Подведя итоги всему вышесказанному, кратко можно описать содержание *первого и второго этапов* уточнения кристаллической структуры следующим образом:

1) Уточнение коэффициента приведения к абсолютной шкале (шкальный фактор), параметров фона, нуля счетчика, смещения образца, коэффициент пропускания, неровности поверхности образца, параметров элементарной ячейки (как правило, необходимо вводить уточненные значения параметров ячейки, которые после этапа уточнения далее фиксируются), профильных параметров (полуширины пика, асимметрии, склонов пика и предпочтительной ориентации) путем их постепенного добавления при постоянно уточняющемся фоне.

2) Уточнение структурных параметров: позиционных ($x_i y_i z_i$), изотропных (u_i), анизотропных (u_{ij}) тепловых параметров заселенности атомами позиций (p_i), (последние на завершающем этапе уточнения при всех остальных фиксированных параметрах).

Таким образом, на основе процедуры уточнения методом наименьших квадратов идет поиск минимума функции

$$\sum \omega_i |y_{i0} - S y_{iB}|^2 \rightarrow \min \quad (15), \quad i=1, \dots, N, \text{ где}$$

N -число точек измерений,

y_{i0} –экспериментальное значение интенсивности в точке i дифрактограммы,

y_{iB} –вычисленное по формуле (14) интенсивность в точке i дифрактограммы,

S - нормирующий множитель (шкальный фактор),

ω_i –весовой множитель, обычно равный $1/y_{i0}$.

Дифракционные порошковые образцы часто содержат отражения от более чем одной фазы, которые обусловлены примесными фазами, а именно непрореагировавшими исходными компонентами, продуктами разложения, материалами, добавленными для каких-либо целей (например, внутренний стандарт). Такие области можно исключать из рассмотрения в процессе уточнения (XCLUDED REGION, табл. 4), но тогда возникает проблема, связанная с тем, что мы можем потерять дифракционные отражения, представляющие ключевой интерес, в случае наложений отражений примесной и основной фазы.

Критерии достоверности уточнения структуры – величины R -факторов, которые должны быть минимальными при окончательном этапе уточнения атомно-кристаллической структуры:

$$R_p = \sum |y_{i0} - S y_{iB}| / (\sum y_{i0}) \text{-профильный } R\text{-фактор,}$$

$$R_{wp} = [\sum \omega_i (y_{i0} - S y_{iB})^2 / (\sum \omega_i y_{i0}^2)]^{1/2} \text{-весовой профильный } R\text{-фактор,}$$

$$R_B = \sum |I_{i0} - I_{iB}| / (\sum I_{i0}) \text{-брэгговский } R\text{-фактор,}$$

$$R_F = \sum |F_{i0} - |F_{iB}|| / (\sum |F_{i0}|) \text{-структурный } R\text{-фактор, где}$$

$|F_{iD}|$ и $|F_{iB}|$ - соответственно экспериментальная и вычисленная структурная амплитуда,

$|I_{iD}|$ и $|I_{iB}|$ - соответственно экспериментальная и вычисленная интенсивность отражения,

$\chi^2 = (R_{wp} / R_{exp}) \rightarrow 1$ -индикатор точности,

$R_{exp} = [(N-P+C) / (\sum \omega y_i^2)]^{1/2}$ -ожидаемый R -фактор,

N -число точек измерения, P -число уточняемых параметров,

C -число применяемых ограничений.

Среди приведенных величин наибольшее значение имеют R_{wp} и χ^2 . При уточнении структуры необходимо, чтобы соотношение наблюдаемых отражений от уточняемой фазы деленное на число независимых параметров структуры ≥ 5 .

Следить за правильным ходом уточнения можно не только по уменьшающемуся на каждом этапе уточнения значению R_{wp} -фактора, но и визуально по виду дифрактограммы (рис. 14), создаваемому по окончательным результатам определенного этапа уточнения.

На рис. 14 представлен внешний вид теоретической (сплошная линия) и экспериментальной (точки) дифрактограммы двухфазного образца, полученного из шихты состава $RuSr_2(Nd,Ce)_2Cu_2O_{10}$.

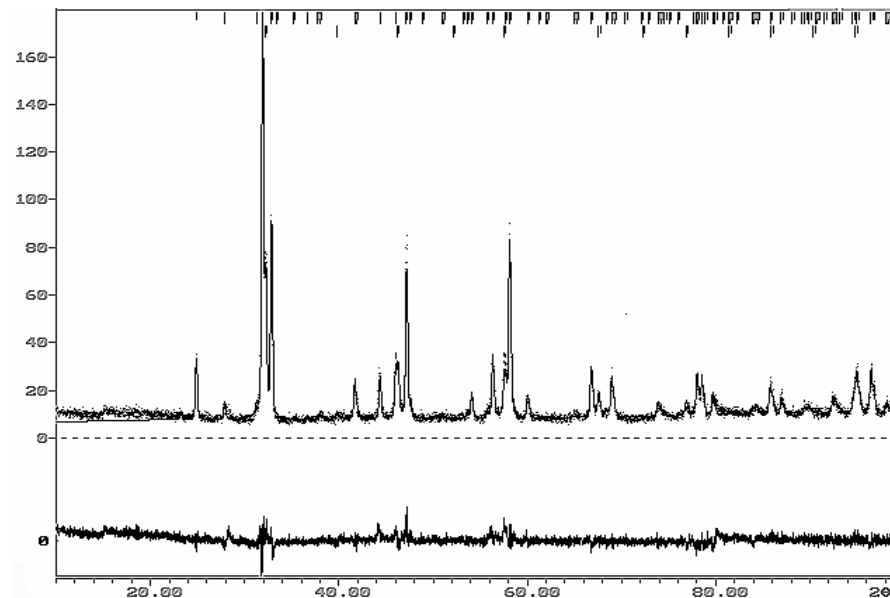


Рис.14. Дифракционный спектр сверхпроводящего образца шихтового состава $RuSr_2(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_2Cu_2O_{10}$ и разность между экспериментальными и рассчитанными по методу Ритвельда интенсивностями дифракционных отражений основной фазы типа Ru-1222 (верхний ряд штрихов) и фазы кубического перовскита (нижний ряд штрихов). Внизу (под дифрактограммой) показана разность между экспериментальными и рассчитанными интенсивностями отражений.

Этот способ позволяет быстро сориентироваться в источнике проблем и немедленно выявить ошибки (нуль счётчика, параметры элементарной ячейки, присутствие примесных фаз).

В своем составе образец, дифрактограмма которого представлена на рис. 14, содержал две фазы: со структурой

кубического перовскита и со структурой типа 1222.

Данная программа позволяет рассчитать вес каждой фракции для каждой уточненной фаз (т.е. провести количественный анализ) при условии их общего содержания в образце 100%. Расчет ведется по формуле Hill and Howard: $W_p = S_p(ZMV)_p / \sum S_i(ZMV)_i$, где p – для конкретной фазы, а i для каждой фазы среди N присутствующих фаз в образце, S_i – уточняемый шкальный фактор (SCALE, табл. 4), Z – число формульных единиц в ячейке, M – вес элементарной ячейки, V – объем ячейки. Для этого расчета программа использует атомные веса, уточненные параметры ячейки a , b , c , α , β , γ , шкальные факторы – S и заселенности позиции- N (табл. 4). Мольные фракции, также как и весовые, будут получены в конце каждого цикла уточнения (см. файл. out). Необходимо отметить, что в расчет не входят коэффициенты поглощения (см. Порошковая дифрактометрия в материаловедении. ЧАСТЬ I), что не оказывает принципиального влияния на результат в случае нейтронографического эксперимента.

Для получения достоверных результатов уточнения структуры методом Ритвельда (определение параметров элементарной ячейки, профильных и структурных данных, количественного содержания примесных фаз), важными являются:

1. Тщательная настройка и юстировка рентгеновского дифрактометра (определяется по рентгенографическим и структурным параметрам стандартного образца).
2. Корректная исходная модель структуры.
3. Предварительное уточнение параметров элементарной ячейки.
4. Определение примесных фаз, присутствующих в образце, а также знание их атомно-кристаллической структуры.
5. Оптимальный порядок этапов уточнения.

•Достоинства метода Ритвельда:

1. Возможность уточнения атомно-кристаллической структуры фазы не только в виде монокристалла, но и в поликристаллическом виде, так как иногда бывает очень сложно, а иногда и невозможно получить монокристаллический образец.
2. Возможность уточнения атомно-кристаллических структур отдельных фаз, входящих в состав многофазного образца, и их количественного соотношения.
3. Возможность оценить состав и близкую к реальной атомно-кристаллическую структуру фазы при не очень точно выбранной исходной модели.

•Недостатки полнопрофильного метода:

1. Корреляция между тепловыми параметрами и заселенностями позиций, что может привести к неверному результату значений заселенностей.

2. Невозможность уточнения заселенности позиции, если в состав этой позиции входят катионы, близкие по значению атомного рассеивающего фактора – форм-фактора f (например, Y и Sr в случае рентгеновского эксперимента, Ru и Cu в случае использования потока нейтронов)

3. Вероятность некорректного уточнения основной фазы из-за наложения пиков от примесных фаз или возможного отсутствия структурных данных примесных фаз.

4. Отсутствие критерия правильности уточнения структуры при фиксированных тепловых параметрах ряда ионов: при близкой, но неправильной модели структуры, можно попасть в ложный минимум, характеризующейся низкими значениями R -факторов.

В настоящее время порошковый структурный анализ широко применяется как инструмент для решения структур в отсутствие монокристалла.

4. Изучение аморфных веществ

К веществам, у которых отсутствует кристаллическое строение, относят *стекла и аморфные вещества*.

Иногда разделение на *стекло и аморфное вещество* делают на основе структурных различий. При этом обычно полагают, что и в том, и в другом случае в системе нет дальнего порядка, но существует ближний порядок, и он не одинаков в стекле и в аморфном веществе. Считается, что ближний порядок в *аморфном теле* аналогичен кристаллическому, в то время как для *стекла* характерен ближний порядок жидкости. Такое определение сближает аморфное тело с нанокристаллом. Согласно другой классификации к *аморфным веществам* относятся все неупорядоченные твердые тела независимо от их предыстории (метода приготовления). *Стеклом* при таком разделении называют *некристаллическое тело, полученное быстрым охлаждением из жидкого состояния*. Это определение стекла "привязано" к методу его получения. Американское общество по исследованию материалов приняло следующую формулировку "*Стекло-это неорганический продукт плавления, который затвердевает без кристаллизации*"

Таким образом, понятие "*аморфное твердое состояние*" вещества шире, чем понятие "*стеклообразное состояние*": стекла всегда аморфны, но не все аморфные вещества - стекла. Получение стеклообразного состояния возможно в тех случаях, когда удастся избежать кристаллизации.

1. Аморфное состояние не есть равновесное, оно возникает в результате кинетических факторов и переходит в равновесную кристаллическую структуру за счет диффузионных тепловых смещений атомов, которые могут очень велики и часто практически бесконечны.
2. Статистически (с макроскопической точки зрения) аморфные тела и жидкости являются телами изотропными, в то время как анизотропия - основное свойство кристаллического состояния.
3. Аморфные тела не имеют дальнего порядка, но в то же время им присущ статистический ближний порядок.
4. В аморфных твердых телах статистика ближнего порядка есть статистика по пространству аморфной структуры - по всем ее атомам, в жидкости эта статистика есть статистика и по пространству, и по времени, так как в ней непрерывно происходят передвижения атомов на расстояния, большие, чем межатомные. Разумеется, и в аморфных телах атомы испытывают тепловое движение, которое происходит в основном, как и в кристалле, вокруг фиксированных положений.

Аморфное вещество на дифрактограмме представлено в виде диффузного «галó» (рис. 15).

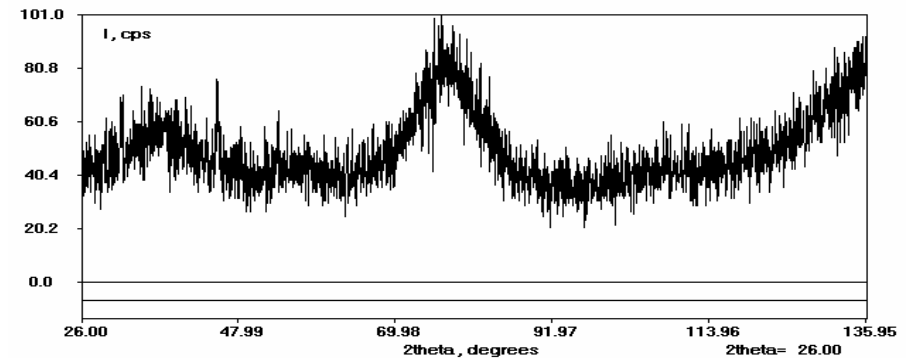


Рис. 15. Дифрактограмма аморфного вещества

Существуют вещества, промежуточные по своей структуре между кристаллическими и аморфными. Прежде всего это *полимерные вещества*, состоящие из длинных цепных молекул.

Полимер - высокомолекулярные соединения, молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых группировок, соединенных химическими связями. Часто, однако, полимерами называют также и высокомолекулярные соединения, цепи которых состоят из различных нерегулярно повторяющихся групп (например, статистические синтетические сополимеры, биополимеры - белки, нуклеиновые кислоты). Молекулы полимерных веществ построены из устойчивых атомных группировок-мономерных звеньев, соединенных в цепочку прочными ковалентными связями. Если все звенья идентичны, то молекула обладает

строгой периодичностью в одном направлении. При неравноценности звеньев, например, за счет присоединения к ним различных сортов боковых радикалов, одномерная периодичность является приблизительной. Естественно, что при взаимной упаковке цепных молекул в полимерных веществах молекулы стремятся располагаться параллельно друг другу. Большая длина молекул полимеров, возможность их спутывания, скручивания и т.д. затрудняют упорядочение и кристаллизацию полимерных веществ. Поэтому наряду с равновесными кристаллическими структурами в полимерных веществах наблюдаются разнообразные типы упорядоченности, называемые иногда паракристаллическими. Упорядоченность в этом случае ниже, чем идеальная в кристаллах, но более высокая, чем упорядоченность в жидкостях. В отличие от аморфных тел и жидкостей полимеры, вследствие параллельности упаковки молекул, могут быть анизотропными.

4.1. Количественное определение аморфно-кристаллической смеси

Объемную долю кристаллической фазы можно оценить по отношению интенсивности линии кристаллической фазы и «галó». Обычно положение первой линии кристаллической фазы ($2\theta^\circ$) близко к положению максимума первой, самой интенсивной полосы диффузного «галó» (рис. 16).

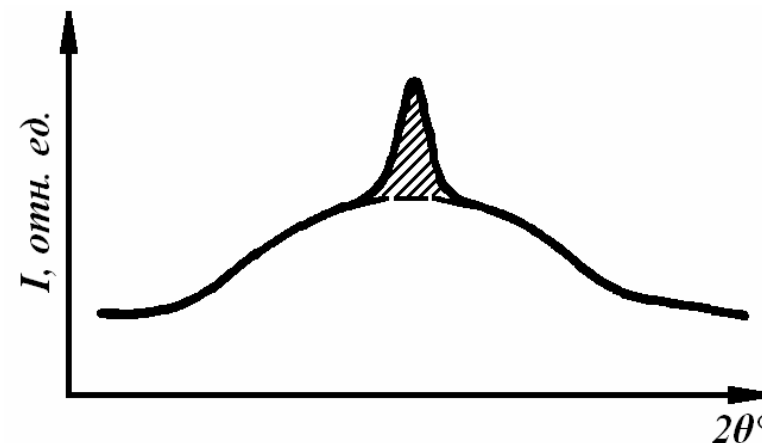


Рис. 16. Выделение кристаллической фазы (заштрихованная часть) на основе аморфной.

Как и в случае смеси кристаллических фаз (см. «Порошковая дифрактометрия в материаловедении», Часть I), для количественного анализа аморфно-кристаллической смеси возможны два подхода:

1. Применение эталона, т.е. образца, содержащего чистую кристаллическую фазу или чисто аморфную.
2. Использование теоретических выражений для определения интенсивностей рассеяния кристаллической и аморфной фаз.

Заметим, что мы не рассматриваем возможное образование текстуры. При безэталонном анализе и при использовании кристаллического эталона необходим специальный анализ текстуры. Вопрос о текстуре не встает при использовании аморфного эталона. Эталон должен иметь тот же состав, что и исследуемый образец.

При проведении количественного анализа аморфно-кристаллических веществ без применения эталонов используются формулы интенсивности рассеяния *кристаллической фазой* ($I_{\text{крис}}$) и *аморфной* ($I_{\text{аморф}}$) *фазой*.

Интенсивность рассеяния кристаллической фазой:

$$I_{\text{крис}} = 9/32 [I_0 (S_{\text{сч}}/R_r^2) (f_0^2/\mu) \lambda^3 I_{\text{hkl}} \eta_{\text{крис}} K_A K_M K_P K_T] \quad (16),$$

$K_A = 2\sin\beta/(\sin\alpha + \sin\beta)$; в случае асимметричной съемки на отражение углы «входа» и «выхода» соответственно α и β ($\alpha + \beta = 2\theta$), в случае симметричной съемки $\alpha = \beta = \theta$ и $K_A = 1$,

K_M – коэффициент, учитывающий влияние на интенсивность монохроматора (для графитового монохроматора $K_M \sim 0.2$, при отсутствии монохроматора $K_M = 1$)

K_P – коэффициент, учитывающий влияние на интенсивность рельефа образца (для гладкой поверхности $K_P = 1$),

K_T – коэффициент, учитывающий влияние текстуры (при отсутствии текстуры $K_T = 1$),

I_0 – интенсивность падающего рентгеновского излучения,
 f_0 – амплитуда рассеяния фотона электроном: $f_0 = e^2/mc^2$,
 $f_0 = 2.8 \times 10^{-5} \text{ \AA}$

μ – коэффициент поглощения фазы (см. «Порошковая дифрактометрия в материаловедении», ЧАСТЬ I),

λ – длина волны рентгеновского излучения,

$\eta_{\text{крис}}$ – объемная доля включений кристаллической фазы,

$S_{\text{сч}}$ – площадь приемной щели счетчика, R_r – радиус гониометра, I_{hkl} – интенсивность рассеянного излучения,

$$I_{\text{hkl}} = (LP)_{\text{hkl}} H |F_{\text{hkl}}/V_{\text{яч}}|^2$$

P – поляризационный фактор (см. формулы 9 или 10),

L – фактор Лоренца: $L = 1/(\sin^2\theta \cos\theta)$ (8),

H – фактор повторяемости, F_{hkl} – структурный фактор (11-13),

$V_{\text{яч}}$ – объем элементарной ячейки

Интенсивность рассеяния аморфной фазой:

$$I_{\text{аморф}} = I_0 (S_{\text{сч}}/R_r^2) (f_0^2/\mu) P \rho_0 \langle f_j^2 \rangle A_{\text{hkl}} \eta_{\text{аморф}} K_A K_M K_P \quad (17),$$

ρ_0 – средняя атомная плотность аморфной фазы или число атомов в единице объема независимо от сорта атомов,

$\eta_{\text{аморф}}$ – объемная доля включений аморфной фазы,

$\langle f_j^2 \rangle$ – усредненный по химическому составу аморфной фазы квадрат модуля атомного фактора, включающего дисперсионные (тепловые) поправки,

A_{hkl} -дополнительный безразмерный множитель, учитывающий вклад интерференции лучей, рассеянных атомами объема области когерентного рассеяния, т.е. структурный фактор. (Для аморфного вещества в области максимума первого «галó» $A_{hkl} \sim 3.5$).

Отношение интенсивностей отражений от кристаллической линии и аморфного «галó»

$$I_{\text{крист}}/I_{\text{аморф}} = 9/4 |F_{hkl}/V_{\text{яч}}|^2 [1/(\rho_0 \langle f_j^2 \rangle A_{hkl})] Nd^3 \text{tg}\theta \eta, \text{ где}$$

$$\eta = \eta_{\text{крист}}/\eta_{\text{аморф}}, d\text{-межплоскостное расстояние.}$$

Таким образом, зная экспериментальные значения $I_{\text{крист}}$ и $I_{\text{аморф}}$ (рис. 16) можно оценить содержание кристаллической доли в образце, содержащем, в основном, аморфную фазу. Безэталонный метод применим только в том случае, когда дифракционное отражение кристаллической фазы оказывается в области максимума первого аморфного «галó» и при небольшой ($\leq 10\%$) объемной доле кристаллической фазы.

5. Заключение

В Части II мы продолжили рассмотрение решения задач порошковой дифрактометрии, основанные на определении параметров элементарной ячейки при изучении твердых растворов. В этой части учебного пособия акцент сделан на

проявление разных видов упорядочения твердых растворов (статистических, частично и полностью упорядоченных) в поведении зависимости параметров элементарной ячейки от состава. Кроме того, здесь же представлен ряд примеров нетривиального использования знания характера изменения параметров ячейки для объяснения анизотропии теплового расширения образцов, изменения формальных зарядов катионов в твердых растворах различного состава, образования двух изоструктурных твердых раствора.

Особое внимание уделено решению задач материаловедения, использующих точное знание интенсивности дифракционных отражений для определения, подтверждения и уточнения кристаллической структуры. В настоящее время полнопрофильный анализ, позволяющий определить и уточнить атомно-кристаллическую структуру поликристаллических материалов, играет большую роль в установлении фундаментальной связи между составом, строением, характеристиками свойств и условиями получения соединений.

На некоторых примерах в данном пособии представлены различные аспекты порошковой дифрактометрии при изучении аморфных и аморфно-кристаллических систем.

6.Список использованной литературы.

1	<i>Ковба Л.М.</i> Рентгенография в неорганической химии. Изд-во МГУ им. М.В.Ломоносова, М., 1991, 225С
2	<i>Елисеев А.А., Морозов С.П.</i> Практическое руководство к лабораторным работам по рентгеноструктурному анализу М, 1972, 223С
3	<i>Порай-Кошиц М.А.</i> Основы структурного анализа химических соединений. М., Высшая школа, 1989,188С
4	<i>Елисеев А.А., Толстова В.А.</i> Методы исследования структуры полупроводниковых материалов (порошковая рентгенография, дифрактометрия и электронография), М., 1979. 136С
5	<i>Ковба Л.М., Трунов В.К.</i> Рентгенофазовый анализ. М., Изд-во Моск. ун-та. 1976. 232С
6	<i>Асланов Л.А., Треушников Е.Н.</i> Основы теории дифракции рентгеновских лучей. М., Изд-во Моск. ун-та. 1985. 216С
7	<i>Пуцаровский Д.Ю.</i> Рентгенография минералов. ЗАО «Геоинформмарк» М., 2000. 296С.
8	<i>Чернышев В.В.</i> «Определение кристаллических структур методами порошковой дифракции». Изв. Академии наук. Сер. Химическая. 2001. №12. С.2171-2187
9	<i>Кузьмичева Г.М.</i> Порошковая дифрактометрия в материаловедении. Часть I. ИПЦ МИТХТ, 2005, 84С

Издание учебное

Кузьмичева Галина Михайловна.

Порошковая дифрактометрия в материаловедении.
Часть II.

Учебное пособие

Подписано в печать Формат 60×80/16. Бумага писчая.

Отпечатано на ризографе. Уч. изд. листов . Тираж 200

Лицензия на издательскую деятельность

ИД №03507 (рег.№003792) код 221

Московская государственная академия тонкой химической
технологии им. М.В.Ломоносова

Издательско-полиграфический центр МИТХТ

119571 Москва, пр. Вернадского 86.

