

Л. М. КОВБА, В. К. ТРУНОВ

# РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Издание второе,  
дополненное и переработанное

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
1976

## ПРЕЦИЗИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ

### § 1. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК В ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ

Помимо случайных ошибок при промере рентгенограмм (ошибки при визировании середины линии и в отсчете по нониусу) значения углов  $\theta$ , полученные из промера, могут содержать систематические ошибки, из которых обычно наиболее существенны ошибки в значениях поправок на поглощение и ошибки, вызываемые геометрическими факторами (неточность определения эффективного диаметра камеры, эксцентриситет образца и расходимость пучка рентгеновских лучей).

При прецизионных измерениях необходимо учитывать поправку на преломление рентгеновских лучей в веществе, ошибки, вызванные влиянием неравномерности фона рентгенограмм, и смещение линий на разных сторонах пленки с двухсторонним покрытием эмульсией (при применении нецилиндрических камер).

Приведенная выше поправка на поглощение выведена в предположении параллельного пучка рентгеновских лучей и сильно поглощающего вещества. Реальный пучок рентгеновских лучей несколько расходится, а глубина отражающего слоя зависит от коэффициента поглощения. Ошибка, обусловленная неточностью поправки на поглощение, тем меньше, чем меньше диаметр образца, и уменьшается с увеличением  $\theta$ . Было предложено несколько поправок для расходящегося пучка, но они применяются в основном при подборе экстраполяционной функции для определения параметров решеток.

Поправка на поглощение (см. гл. III) имеет достаточную точность для фазового анализа, а при прецизионном определении параметров непосредственно не вводится<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Поправка на поглощение  $\Delta l = \frac{\rho}{2} (1 + \cos 2\theta) = \rho \cos^2 \theta$  дает зависимость  $\Delta d/d = -\rho \cos^2 \theta \operatorname{ctg} \theta$ . Применение экстраполяционной функции  $\operatorname{ctg} \theta \cos^2 \theta$  дает хорошие результаты для углов ниже  $60^\circ$ , т. е. там, где зависимость от  $\cos^2 \theta$  является криволинейной. Однако коэффициент, равный  $\rho$ , применим только для сильнопоглощающих веществ.

Поправка на эффективный диаметр камеры при асимметричном способе закладки пленки вводится достаточно точно и не является в этом случае источником существенных ошибок.

Эксцентриситет образца возможен, если ось вращения образца не совпадает с осью цилиндра, образуемого пленкой. В этом случае эксцентриситет не обнаруживается при центрировке образца, его величина и направление смещения относительного пучка рентгеновских лучей будут приводить к ошибкам в определении  $\theta$ . Смещение образца от оси цилиндра можно представить как сумму смещений в двух направлениях — вдоль пучка рентгеновских лучей и перпендикулярно ему. Небольшие смещения перпендикулярно пучку не вызывают заметного изменения  $\theta$  (рис. 45), смещения вдоль пучка вызывают либо увеличение, либо уменьшение всех углов  $\theta$  (точнее — соответствующих им дуг), так как углы  $\theta$  перестанут быть центральными. Относительная ошибка в значениях  $d$ , обусловленная смещением, пропорциональна  $\cos^2 \theta$ .

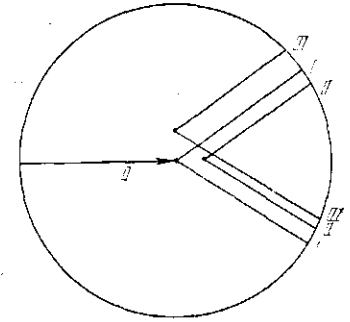


Рис. 45. Влияние эксцентриситета на смещение дифракционных конусов в камере Дебая:

I — смещения нет, II — образец смещен вдоль пучка, III — образец смещен перпендикулярно пучку

Если же образец просто недостаточно хорошо отцентрирован, то это при малых смещениях вызывает расширение линий (которое не меняется при изменении угла), при больших же отклонениях от оси вращения образец может выходить из пучка (при максимальном поперечном смещении) и все линии получаются двойными (и размытыми), причем расстояние между парами линий не изменяется с углом, что позволяет легко отличить этот случай от расщепления линий, вызванного искажением решетки.

Расходимость пучка помимо влияния на величину поправки на поглощение искажает форму линии («зонтчатость»). Это особенно сказывается в случае применения щелевых диафрагм, если же применяются круглые диафрагмы с небольшим отверстием, то влияние зонтчатости незначительно.

Часть поправок (в частности, поправка на поглощение) может быть введена более точно, если применять съемку с внутренним стандартом, когда к исследуемому веществу добавляется другое вещество с хорошо известными значениями межплоскостных расстояний. Однородная смесь двух веществ должна состоять из частиц размером меньше микрона, и при сопоставлении межплоскостных расстояний стандарта с табличными данными следует учитывать температуру съемки в обоих случаях. Линии стан-

дарты и исследуемого вещества могут совпадать, и поэтому иногда приходится проводить съемку вещества со стандартом и без стандарта. Вещество стандарта должно быть тщательно подготовлено к съемке, чтобы его линии получались четкими и резкими (тщательное измельчение, отжиг ниже температуры рекристаллизации для снятия дефектов, возникающих при растрении).

## § 2. ЗАВИСИМОСТЬ ТОЧНОСТИ В ОПРЕДЕЛЕНИИ $d$ ОТ УГЛА ОТРАЖЕНИЯ

Неточность в определении  $d$ , обусловленная поглощением, эксцентриситетом и другими причинами, уменьшается с увеличением  $\theta$ . Однако помимо этого при одной и той же ошибке в определении угла  $\theta$  точность определения межплоскостного расстояния также увеличивается. Для того чтобы доказать это, продифференцируем уравнение Брегга — Вульфа.

$$\lambda = 2d \sin \theta.$$

Так как  $\lambda$  — величина постоянная,

$$2\Delta d \sin \theta + 2d \cos \theta \Delta \theta = 0,$$

$$\Delta d/d = -\Delta \theta \operatorname{ctg} \theta,$$

т. е. значения  $d$ , найденные из больших  $\theta$ , являются относительно более точными<sup>1</sup>. На рис. 46 показана зависимость  $\Delta d/d$  от угла  $\theta$ , когда  $\Delta \theta = 3'$ .

## § 3. ГРАФИЧЕСКАЯ ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ

Систематические ошибки, как указывалось, стремятся к нулю при  $\theta = 90^\circ$ , относительная точность промера также резко возрастает при больших  $\theta$ . Поэтому более точные значения параметров решетки можно получить, откладывая на графике вычисленные значения параметров решетки в зависимости от угла  $\theta$  и экстраполируя затем к  $90^\circ$  (экстраполяция по Кеттману). Такой график показан на рис. 47 (из рисунка видно и уменьшение разброса при больших углах).

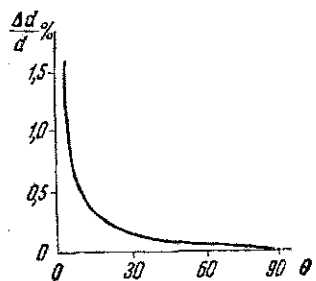


Рис. 46. Зависимость  $\Delta d/d$  от  $\theta$  ( $\Delta \theta$  взято равным  $3'$ )

Недостатком такой экстраполяции является нелинейная зависимость параметра решетки от  $\theta$ . Анализ угловой зависимости основных источников систематических ошибок поглощения и эксцентриситета показал, что они зависят при больших углах, прежде всего, от  $\cos^2 \theta$ .

<sup>1</sup> При неизменном  $\Delta \theta$ , т. е. для веществ, дающих достаточно резкие линии при больших углах.

Поэтому при больших углах параметр решетки линейно зависит от  $\cos^2 \theta$ . Лучшей экстраполяционной функцией является функция

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta_1}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta_2}{\theta} \right).$$

Зависимость параметра решетки от этой функции является линейной в большом интервале углов. Кроме того, эта зависимость

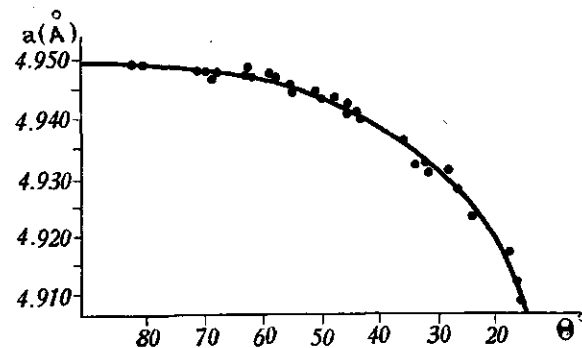


Рис. 47. Экстраполяция по Кеттману

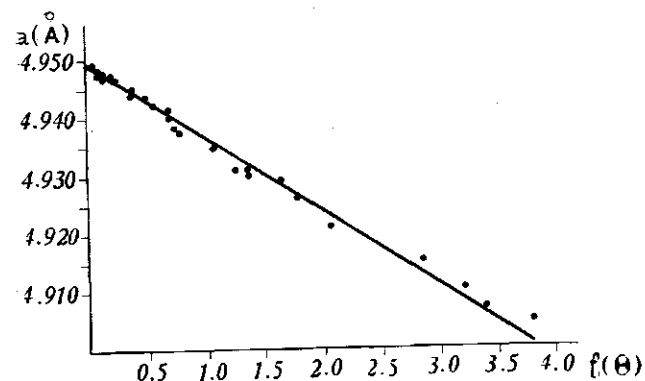


Рис. 48. Экстраполяция по Райли, Нельсону, Тейлору и Синклеру

(если брать значения параметров в соответствующем масштабе) одна и та же для всех параметров некубического кристалла, что особенно удобно для кристаллов низших и средних сингоний. При построении графика следует иметь в виду, что одному и тому же относительному изменению параметра на графике должны соответствовать одинаковые линейные отрезки. Тот же угол наклона

прямой будет и для параметра решетки стандарта (в случае съемки с внутренним стандартом). Все это представляет несомненные удобства.

На рис. 48 приведен пример экстраполяции по Райли, Нельсону, Тейлору и Синклеру для вещества, снятого в камере РКУ-86 без термостатирования.

#### § 4. МЕТОД НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

Если ряд измерений можно выразить линейными уравнениями типа

$$a_1x + b_1y + \dots = n_1 + \varepsilon_1,$$

$$a_2x + b_2y + \dots = n_2 + \varepsilon_2,$$

$$a_3x + b_3y + \dots = n_3 + \varepsilon_3 \text{ и т. д.}$$

(где  $x, y, \dots$  — вычисляемые параметры;  $n_1, n_2, \dots$  — результаты измерений;  $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n$  — ошибки измерения), то наиболее удовлетворительным рядом вычисляемых параметров будет такой, который дает минимальное значение суммы квадратов ошибок (метод наименьших квадратов).

В первом приближении систематическая ошибка в определенном межплоскостном расстоянии, как указывалось, пропорциональна  $\cos^2\theta$ :

$$\Delta d/d \sim \cos^2\theta.$$

Уравнение Брегга—Вульфа (после возведения обеих частей в квадрат и логарифмирования) можно записать так:

$$2\lg \frac{\lambda}{2} = 2\lg d + \lg \sin^2\theta.$$

После дифференцирования (учитывая, что  $\lambda$  — постоянная)

$$-\frac{2\Delta d}{d} = \frac{\Delta \sin^2\theta}{\sin^2\theta}.$$

Так как

$$\Delta d/d \sim \cos^2\theta,$$

то и

$$\frac{\Delta \sin^2\theta}{\sin^2\theta} \sim \cos^2\theta$$

или

$$\Delta \sin^2\theta \sim \sin^2\theta \cos^2\theta \sim \sin^2 2\theta,$$

т. е.

$$\Delta \sin^2\theta = D \sin^2 2\theta$$

( $D$  — коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех линий дебаеграммы), замена  $\sin^2\theta$  на  $1/d^2$  приводит только к изменению коэффициента  $D$ .

Если кристаллы относятся к кубической сингонии, то

$$\sin^2\theta = A(h^2 + k^2 + l^2),$$

где  $A = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{a^2}$ . Обозначим  $h^2 + k^2 + l^2 = \alpha$ ,  $10 \sin^2 2\theta = \delta$  (для того чтобы коэффициенты  $\alpha$  и  $\delta$  были одного порядка). Так как  $\sin^2\theta$  определяется с систематической ошибкой  $D \sin^2 2\theta$ , то

$$\alpha A = \sin^2\theta - \delta D$$

или

$$\alpha A + \delta D = \sin^2\theta.$$

В этом уравнении учтены только систематические ошибки. Вследствие случайных ошибок указанное равенство является приближенным. Если  $\varepsilon$  — случайные ошибки, то

$$\alpha_1 A + \delta_1 D - \sin^2\theta_1 = \varepsilon_1,$$

$$\alpha_2 A + \delta_2 D - \sin^2\theta_2 = \varepsilon_2 \text{ и т. д.}$$

Наиболее точными значениями параметров  $A$  и  $D$  являются такие, при которых  $\sum \varepsilon_i^2$  будет минимальной. Сумма уравнений, приведенных выше, может быть записана так:

$$\sum_i (\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2\theta_i) = \sum_i \varepsilon_i.$$

Нужно найти минимум функции

$$\sum_i \varepsilon_i^2 = \sum_i (\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2\theta_i)^2,$$

а так как в точке минимума первые производные  $\sum_i \varepsilon_i^2$  по  $A$  и  $D$  должны быть равны нулю, можно записать

$$\sum_i \alpha_i (\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2\theta_i) = \frac{\partial \sum_i \varepsilon_i^2}{\partial A} = 0,$$

$$\sum_i \delta_i (\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2\theta_i) = \frac{\partial \sum_i \varepsilon_i^2}{\partial D} = 0.$$

Отсюда

$$A \sum_i \alpha_i^2 + D \sum_i \alpha_i \delta_i = \sum_i \alpha_i \sin^2\theta_i,$$

$$A \sum_i \alpha_i \delta_i + D \sum_i \delta_i^2 = \sum_i \delta_i \sin^2\theta_i.$$

Решением этой системы уравнений можно найти  $A$  и затем  $a$ .

Практически сначала находят для каждого отражения произведения  $\alpha_i^2$ ,  $\alpha_i \gamma_i$ ,  $\delta_i^2$ ,  $\alpha_i \sin^2 \theta_i$  и  $\delta_i \sin^2 \theta_i$ , суммируют их для всех отражений и решают систему уравнений.

Величины  $\delta$  в указанных уравнениях можно рассчитывать, ограничиваясь двумя значащими цифрами, величины  $\alpha_i$  должны быть двух- или трехзначными числами, а величины  $\sin^2 \theta$  находят с такой точностью, какая необходима для определения  $A$ . Вследствие этого число необходимых значащих цифр при вычислениях сильно увеличивается. Если  $A$  приближенно известно, то можно вычислить  $\sin^2 \theta_{\text{выч}}$  и затем рассчитать поправку  $\Delta A$ , используя разности  $q = \sin^2 \theta_{\text{эксп}} - \sin^2 \theta_{\text{выч}}$  вместо  $\sin^2 \theta$ . В этом случае все величины ( $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $q$ ,  $\Delta A$ ) необходимо брать с двумя-тремя значащими цифрами.

Для кристаллов других сингоний вычисления усложняются; так, для тетрагональной и гексагональной сингоний требуется решение системы уравнений с тремя неизвестными, ромбической — с четырьмя, моноклинной — с пятью. Однако применение вычислительных машин значительно облегчает эту задачу.

В случае гексагональной или тетрагональной сингонии

$$\alpha A + \gamma C = \sin^2 \theta,$$

где  $\alpha = h^2 + k^2 + hk$  для гексагональной сингонии,  $\alpha = h^2 + k^2$  для тетрагональной сингонии,  $\gamma = l^2$ . Нормальные уравнения имеют вид (при  $\alpha^2 = \sum_i \alpha_i^2$ ;  $\alpha \gamma = \sum_i \alpha_i \gamma_i$ ;  $\gamma^2 = \sum_i \gamma_i^2$ ;  $\alpha \sin^2 \theta = \alpha Q = \sum_i \alpha_i \sin^2 \theta_i$  и т. д.)

$$\alpha^2 A + \alpha \gamma C + \alpha \delta D = \alpha Q,$$

$$\alpha \gamma A + \gamma^2 C + \gamma \delta D = \gamma D,$$

$$\alpha \delta A + \gamma \delta C + \delta^2 D = \delta Q.$$

Определители этих уравнений равны

$$\Delta = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha \gamma & \alpha \delta \\ \alpha \gamma & \gamma^2 & \gamma \delta \\ \alpha \delta & \gamma \delta & \delta^2 \end{vmatrix}, \quad \Delta_A = \begin{vmatrix} \alpha Q & \alpha \gamma & \alpha \delta \\ \gamma Q & \gamma^2 & \gamma \delta \\ \delta Q & \gamma \delta & \delta^2 \end{vmatrix}.$$

$$\Delta_C = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha Q & \alpha \delta \\ \alpha \gamma & \gamma Q & \gamma \delta \\ \alpha \delta & \delta Q & \gamma \delta \end{vmatrix}, \quad \Delta_D = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha \gamma & \alpha Q \\ \alpha \gamma & \gamma^2 & \gamma Q \\ \alpha \delta & \gamma \delta & \delta Q \end{vmatrix}.$$

$$A = \Delta_A / \Delta, \quad C = \Delta_C / \Delta, \quad D = \Delta_D / \Delta.$$

Как указывалось, параметры решетки линейно зависят от

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

в широком интервале углов, в отличие от зависимости  $\Delta d/d \sim \cos^2 \theta$ , которая справедлива только для  $\theta > 60^\circ$ . Нетрудно видеть, что замена зависимости  $\Delta d/d \sim \cos^2 \theta$  на

$$\frac{\Delta d}{d} \sim \left( \frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right)$$

не вносит никаких принципиальных изменений в рассмотренную схему расчета параметров, однако вместо значений  $\delta = 10 \sin^2 2\theta$  в этом случае следует использовать

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

или в 100 раз большие величины (значения этой функции приведены в табл. 38).

Таблица 38

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

$\theta$	$f(\theta)$	$\theta$	$f(\theta)$	$\theta$	$f(\theta)$
45	0,336	60	0,198	75	0,056
46	0,329	61	0,187	76	0,049
47	0,322	62	0,177	77	0,043
48	0,314	63	0,166	78	0,036
49	0,306	64	0,156	79	0,031
50	0,297	65	0,145	80	0,025
51	0,288	66	0,135	81	0,020
52	0,279	67	0,125	82	0,017
53	0,270	68	0,116	83	0,013
54	0,260	69	0,106	84	0,009
55	0,250	70	0,097	85	0,006
56	0,240	71	0,088	86	0,004
57	0,229	72	0,080	87	0,002
58	0,219	73	0,071	88	0,001
59	0,209	74	0,064	—	—

При использовании этой функции могут быть взяты экспериментальные данные в большем интервале  $\theta$ , что представляет несомненные удобства, особенно для низкосимметричных кристаллов. Сюда же могут быть включены и данные для внутреннего стандарта. Величина  $D$  (учитывающая систематические ошибки) одинакова для стандарта и исследуемого вещества. Поэтому при съемке с внутренним стандартом и последующим расчетом параметров методом наименьших квадратов в систему нормальных уравнений может быть включено еще одно уравнение, которое будет содержать только одну неизвестную  $D$ :

$$D \sum_i \delta_i^2 = \sum_i \delta_i q_i,$$

где  $q_i = \sin^2 \theta_a - \sin^2 \theta_b$  для линий стандарта. Это позволяет для исследуемого вещества взять такое же значение  $D$  и тем уменьшить число неизвестных для исследуемого вещества:

$$\alpha_i A + \gamma_i C = \sin^2 \theta_i - \delta D.$$

Отсюда имеем (для средних сингоний)

$$\alpha^2 A + \alpha\gamma C = \alpha(\sin^2 \theta - \delta D),$$

$$\alpha\gamma A + \gamma^2 C = \gamma(\sin^2 \theta - \delta D).$$

При небольшом числе однозначно индицируемых линий дебаеграммы это имеет большое значение.

Значения  $\sin^2 \theta_a$  могут быть неравноточными. В случае плохо закристаллизованных веществ увеличение  $\theta$  сопровождается увеличением ширины линий и точность определения углов уменьшается с увеличением угла. Однако относительная ошибка в определении  $\sin^2 \theta$  возрастает медленнее (или остается неизменной). В этом случае учесть неравноточность значений достаточно трудно.

Для хорошо закристаллизованных веществ погрешность  $\Delta\theta$  можно считать постоянной для всех линий; тогда ошибка в определении  $\sin^2 \theta$  будет уменьшаться с возрастанием  $\theta$  (при  $\theta > 45^\circ$ ), так как  $\varepsilon = \Delta \sin^2 \theta \sim \sin 2\theta$ . Поэтому каждое значение  $\sin^2 \theta_{\text{аксп}}$  можно взять с весом  $\omega_i$ :

$$\omega_i = \frac{1}{\sin 2\theta_i} = \text{cosec } 2\theta_i.$$

Нормальные уравнения (для кубической сингонии) будут иметь вид

$$A \sum_i \omega_i \alpha_i^2 + D \sum_i \omega_i \alpha_i \delta_i = \sum_i \omega_i \alpha_i \sin^2 \theta_i,$$

$$A \sum_i \omega_i \alpha_i \delta_i + D \sum_i \omega_i \delta_i^2 = \sum_i \omega_i \delta_i \sin^2 \theta_i.$$

Значения  $\omega_i = \text{cosec } 2\theta$  (табл. 39) можно брать с одним или двумя знаками.

Для определения погрешности найденных значений  $A$ ,  $C$ ,  $D$  и т. д. используются следующие соотношения:

$$s = \sum_i \varepsilon_i^2 = \sum_i (\alpha_i A + \dots + \delta_i D - \sin^2 \theta_i)^2,$$

$$\sigma_0^2 = \frac{s}{n-m}, \quad \sigma_A^2 = \frac{\sigma_0^2}{P_A}, \quad P_A = \frac{\Delta}{\Delta_{\alpha\alpha}}, \quad \sigma_C^2 = \frac{\sigma_0^2}{P_C}.$$

Здесь  $A$ , ...,  $D$  — величины параметров, найденные методом наименьших квадратов,  $\sigma_0$  — среднеквадратичная ошибка на единицу

веса,  $n$  — число уравнений и  $m$  — число определяемых из этих уравнений параметров,  $P_A, \dots$  — вес каждого параметра, который равен определителю системы нормальных уравнений, деленному на алгебраическое дополнение того диагонального элемента этого определителя, который является коэффициентом при определяемом параметре, например

$$P_A = \frac{\begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha\gamma & \alpha\delta \\ \alpha\gamma & \gamma^2 & \gamma\delta \\ \alpha\delta & \gamma\delta & \delta^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \gamma^2 & \gamma\delta \\ \gamma\delta & \delta^2 \end{vmatrix}}.$$

Принято указывать погрешность, равную  $2\sigma_A$ ,  $2\sigma_B$  и т. д., что соответствует 95%-ному доверительному интервалу.

Как графические методы, так и метод наименьших квадратов используют экстраполяцию к  $90^\circ$ . Точность, достигаемая использованием обоих методов, сравнима, причем в методе наименьших квадратов экстраполяционная функция  $\cos^2 \theta$  применима только для  $\theta > 60^\circ$ .

Если применяются камеры-монокроматоры, то анализ систематических ошибок должен быть другим, так как геометрия съемки существенно иная.

Таблица 39

Значения cosec 2θ

θ°	cosec 2θ	θ°	cosec 2θ	θ°	cosec 2θ
45	1,00	61	1,18	77	2,28
46	1,00	62	1,21	78	2,46
47	1,00	63	1,24	79	2,67
48	1,01	64	1,27	80	2,92
49	1,01	65	1,31	80,5	3,07
50	1,01	66	1,35	81	3,24
51	1,02	67	1,39	81,5	3,42
52	1,03	68	1,44	82	3,63
53	1,04	69	1,49	82,5	3,86
54	1,05	70	1,56	83	4,13
55	1,06	71	1,62	83,5	4,45
56	1,08	72	1,70	84	4,81
57	1,09	73	1,79	84,5	5,24
58	1,11	74	1,89	85	5,76
59	1,13	75	2,00	85,5	6,39
60	1,15	76	2,13	86	7,19

Основным источником ошибок в определении  $\theta$  (при съемке в камере-монокроматоре без стандарта) может быть неверно определенный эффективный диаметр камеры. В этом случае система-

тическая ошибка в значениях  $\Delta\theta$  пропорциональна  $\theta$ . Поэтому систематическая ошибка в  $1/d^2$  или  $\sin^2\theta$  пропорциональна  $\theta \sin 2\theta$ . В отличие от приведенных выше функций для интервала углов  $\theta$ , близких к  $90^\circ$ , эта функция увеличивается с увеличением угла в интервале  $0 \leq \theta \leq 35^\circ$ , обычно используемом в камерах-монокроматорах. Ошибка эта обычно очень мала, но при желании можно попытаться ее учесть, используя в приведенных выше формулах  $\delta = \theta \sin \theta$  (округляя приведенные в табл. 40 значения до целых чисел).

Таблица 40

Значения  $f(\theta) = \theta \sin 2\theta$

$\theta^\circ$	$f(\theta)$	$\theta^\circ$	$f(\theta)$	$\theta^\circ$	$f(\theta)$	$\theta^\circ$	$f(\theta)$
5	0,9	13	5,7	21	14,0	29	24,6
7	1,7	15	7,5	23	16,5	31	27,4
9	2,8	17	9,5	25	19,3	33	30,2
11	4,1	19	11,7	27	21,8	35	32,8

Для повышения точности определения параметров необходимо термостатирование камеры и образца. Это может быть проиллюстрировано следующим расчетом (даже если пренебречь изменениями, происходящими с камерой). Коэффициент линейного расширения для большинства веществ составляет около  $1 \cdot 10^{-5}$ , т. е. параметр кубической решетки меняется на 0,001% при изменении температуры на  $1^\circ$ , или на 0,00005 Å при параметре решетки  $a = 5 \text{ Å}$ . Конечно, если определение необходимо выполнить с точностью до 0,01% или ниже, то изменением температуры на  $1^\circ$  можно пренебречь.

В тех случаях, когда линии дублета  $K_{\alpha_1\alpha_2}$  узкие и разрешены хорошо, достигаемая точность составляет по меньшей мере 0,005%; если линии дублета расплывчатые, точность снижается до 0,02% (в этом случае расчет по  $\beta$ -линиям дает более точные результаты). Если дублет не разрешается — точность еще ниже. Однако для достижения точности выше 0,01% необходимо использовать отражения с  $\theta \approx 77-80^\circ$ .

### § 5. ТЕРМОСТАТИРОВАНИЕ ОБРАЗЦА

Линейные коэффициенты термического расширения для большинства твердых тел лежат в пределах  $4-70 \cdot 10^{-6}$ , т. е. параметры решетки меняются на 0,0004—0,007% при изменении температуры на  $1^\circ$ , поэтому при определении параметров ячейки с точностью до четвертого или пятого знака необходимо предусмотреть термостатирование образца и камеры в целом. Предложено несколько конструкций рентгеновских термостатов. Мы не будем

останавливаться на их устройстве. При отсутствии камер с термостатированием необходимо по крайней мере контролировать изменение температуры при съемке для прецизионных измерений, так как колебания температуры могут достигать нескольких градусов.

### § 6. ПОПРАВКА НА ПРЕЛОМЛЕНИЕ

Приведенная выше формула Вульфа — Брэгга не учитывает преломления рентгеновских лучей в образце. С учетом поправки на преломление она имеет вид

$$\lambda = 2kd \sin \theta; \quad k = 1 - 5,4 \cdot 10^{-6} \rho d^2. \quad (52)$$

Для постоянной решетки кубического кристалла

$$a = a_{hkl} \left( 1 + \frac{5,4 \cdot 10^{-6} \rho a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \right). \quad (53)$$

Величина поправки на преломление, как видно из приводимой формулы, сильно зависит от плотности вещества. Даже для тяжелых веществ она мало влияет на величину параметра решетки, если используются линии с большими  $hkl$ .

Поправка в величины  $1/d^2$  и  $\sin^2\theta$  может быть введена по формулам

$$\Delta \left( \frac{1}{d^2} \right) = -10,8 \cdot 10^{-6} \rho; \quad \Delta \sin^2 \theta = -2,7 \cdot 10^{-6} \rho \lambda^2. \quad (54)$$

При определении параметров решетки с точностью менее 0,01—0,005% поправку на преломление можно не учитывать.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии, гл. 14, 15. М., ИЛ, 1961.
2. Уманский Я. С. Рентгенография металлов, гл. V. М., Metallurgizdat, 1960.
3. Гинье А. Рентгенография кристаллов, гл. 8. М., ИЛ, 1961.
4. Иевиньш А. Ф., Озол Я. К. Прецизионное определение параметров элементарной ячейки кристаллов асимметрическим методом. Рига, Изд-во АН ЛатвССР, 1956.
5. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия, гл. 4. М., Физматгиз, 1963.

Ниже мы вкратце рассмотрим методы определения размеров кристаллитов, микронапряжений и статических искажений.

## § 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ И МИКРОНАПРЯЖЕНИЙ

### ГЛАВА IX

#### ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ И НЕСОВЕРШЕНСТВ РЕШЕТКИ НА ДИФРАКЦИОННУЮ КАРТИНУ

Определение размеров кристаллитов и исследование несовершенств решетки представляют большой интерес при изучении ряда неорганических объектов, в частности катализаторов.

При исследовании неметаллических объектов приходится иметь дело обычно с двумя видами несовершенств решетки: микронапряжениями (дефекты II рода) и статическими искажениями структуры (дефекты III рода).

Микронапряжения — небольшие отклонения параметров решетки от средних значений. Для веществ с кубической симметрией мерой искажений II рода можно считать отношение  $\Delta a/a$ , где  $a$  — среднее значение параметра кубической решетки,  $\Delta a$  — его максимальное отклонение от среднего. Микронапряжения возникают, например, при образовании твердых растворов внедрения, когда внедряющиеся атомы (углерод, азот, кислород) статистически заполняют часть пустот решетки, а также в ряде других случаев. Микронапряжения вызывают расширение линий на рентгенограммах.

Как уже указывалось, тепловые колебания атомов около равновесных положений вызывают ослабление интенсивности дифракционных линий, что учитывается тепловым множителем интенсивности. Смещения атомов из идеальных положений могут быть вызваны не только тепловыми колебаниями, но и другими причинами, например, в твердом растворе замещения — из-за различий в размерах атомов и химического взаимодействия между ними.

В кристалле они усредняются, но в отличие от тепловых колебаний постоянны во времени (при отсутствии диффузионных перемещений атомов). Такие искажения структуры называются поэтому статическими (дефекты III рода). Они возникают и в индивидуальных веществах, существенно сказываясь на их химических свойствах.

При малых величинах (меньше 500 Å) кристаллитов (точнее, блоков когерентного рассеяния) начинает появляться заметное расширение линий на рентгенограммах. Микронапряжения также вызывают расширение линий. Для дальнейшего рассмотрения следует дать определение ширины линии.

**Шириной линии** называется ширина линии прямоугольного профиля, у которой максимальная и интегральная величина интенсивности равны максимальной и интегральной интенсивности экспериментальной линии, т. е.  $\beta = I_{\text{и.ст.}}/I_{\text{макс}}$  — отношению площади дифракционной линии к ее высоте (в радианах).

Помимо размеров кристаллитов и микронапряжений расширение линий на рентгенограммах вызывается дублетностью  $K_{\alpha}$ -излучения и рядом факторов, зависящих от условий съемки (например, при съемке на дифрактометре экспериментальная ширина линии зависит от размеров щели счетчика и т. д.). Для учета этого расширения (инструментальной ширины  $b$ ) применяют съемку со стандартом, для которого расширение линии обусловлено только условиями съемки и спектральной шириной дублета  $K_{\alpha_1, \alpha_2}$ . Достаточно точно вычислить истинную ширину линии по экспериментально найденной ширине  $B$  и ширине линии стандарта  $b$  можно только, зная функции, описывающие распределение интенсивности дифракционной линии исследуемого вещества  $F(x)$  и стандарта  $f(x)$ , так как

$$B = \frac{b\beta}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) F(x) dx} \quad (55)$$

Для описания экспериментальных кривых  $f(x)$  и  $F(x)$  обычно стараются подобрать одну из трех функций:

$$e^{-\alpha x^2}, \quad \frac{1}{1 + \alpha x^2} \quad \text{и} \quad \frac{1}{(1 + \alpha x^2)^2}.$$

Если обе кривые выражаются функцией  $e^{-\alpha x^2}$ , то

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2},$$

если же такой функцией является  $\frac{1}{1 + \alpha x^2}$ , то  $\beta = B - b$ . При использовании других комбинаций аппроксимационных функций получают значения  $\beta$ , промежуточные, между вычисленными по двум этим формулам. Обычно функция  $e^{-\alpha x^2}$  достаточно хорошо передает форму дифракционной кривой.



При подборе аппроксимационной функции необходимо прежде всего рассчитать величины коэффициентов  $\alpha$  в приводимых функциях, а затем решить, какая из функций лучше передает профиль линии. Для расчета  $\alpha$  необходимо сопоставить площади, ограничиваемые реальной линией и кривыми

$$e^{-\alpha x^2}, \quad \frac{1}{(1 + \alpha x^2)^2} \text{ и } \frac{1}{1 + \alpha x^2},$$

для чего следует проинтегрировать эти три функции. Площади, ограниченные приведенными кривыми, равны соответственно

$$\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \frac{\pi}{2\sqrt{\alpha}} \text{ и } \frac{\pi}{\sqrt{\alpha}},$$

в то время как (по определению ширины линии) для экспериментальной кривой  $I_{\text{инт}} = I_{\text{макс}}\beta$ . Отсюда следует (если принять  $I_{\text{макс}} = 1$ ):

$$\alpha = \pi/\beta^2 \quad \text{для функции } e^{-\alpha x^2},$$

$$\alpha = \pi^2/4\beta^2 \quad \text{»} \quad \frac{1}{(1 + \alpha x^2)^2},$$

$$\alpha = \pi^2/\beta^2 \quad \text{»} \quad \frac{1}{1 + \alpha x^2}.$$

Как видно из рис. 49, все три аппроксимационные кривые пересекают истинную кривую. Отношение площадей несовпадающих участков к площади, ограничиваемой истинной кривой, и может служить мерой близости аппроксимационной кривой к истинной — выбирается та функция, для которой это отношение меньше.

Однако предварительно следует учесть влияние дублетности излучения и инструментальных искажений на профиль экспериментальной кривой. Для линий с небольшими углами  $\theta$  исправление профиля можно произвести, беря среднее арифметическое для  $y$  при  $x$ , равных по величине, но разных по знакам, т. е. среднее для правой и левой ветви кривой. Для линий с большими  $\theta$  следует прежде всего выделить составляющую дублета  $\alpha_1$ .

Разделение дублета для размытой линии может быть выполнено разными способами. Ниже дано описание графического метода, причем предполагается, что форма и ширина обеих линий одинаковы.

На рис. 50 показана размытая линия, являющаяся суммой линий  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$ . Отношение максимальных (как и интегральных) значений интенсивностей для дублета  $\alpha_1\alpha_2$  будет  $\frac{y_{\alpha_1}}{y_{\alpha_2}} = 2$ .

Если кривые для обоих компонентов смещены одна относительно другой на расстояние  $\delta$ , то

$$\frac{y_{\alpha_2}(x)}{y_{\alpha_1}(x - \delta)} = \frac{1}{2}.$$

Суммарная функция  $y(x)$  связана с функциями компонентов дублета  $y_{\alpha_1}(x)$  и  $y_{\alpha_2}(x)$  соотношением

$$y(x) = y_{\alpha_1}(x) + y_{\alpha_2}(x) = y_{\alpha_1}(x) + \frac{1}{2} y_{\alpha_1}(x - \delta),$$

или

$$y_{\alpha_1}(x) = y(x) - \frac{1}{2} y_{\alpha_1}(x - \delta).$$

Это уравнение можно использовать для графического разделения линии на компоненты дублета. При  $x < \delta$   $y(x) = y_{\alpha_1}(x)$ . Это поз-

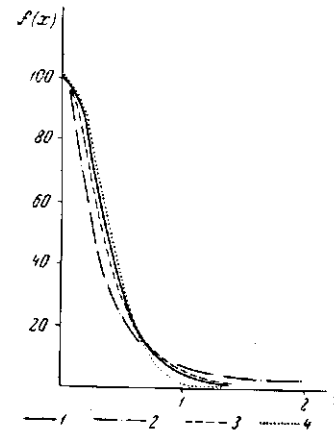


Рис. 49. Подбор аппроксимационной функции:  
1 — экспериментальная кривая;

$$2 - y = \frac{1}{1 + \alpha x^2}; \quad 3 - y = \frac{1}{(1 + \alpha x^2)^2}; \quad 4 - y = e^{-\alpha x^2}$$

воляет рассчитать вклад кривой  $y_{\alpha_2}(x) = \frac{1}{2} y_{\alpha_1}(x - \delta)$  на следующем участке кривой (до  $2\delta$ ) и вычислить значения  $y_{\alpha_1}(x)$  на этом участке и т. д. В результате находим кривую  $y_{\alpha_1}$  и производим затем подбор аппроксимирующей функции.

Для кубических кристаллов (при отсутствии микронапряжений) размеры кристаллитов  $L$  в Å могут быть найдены по формуле

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (56)$$

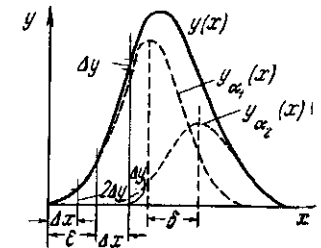


Рис. 50. Разложение размытой линии на компоненты дублета

где  $\lambda$  — длина волны,  $\theta$  — дифракционный угол,  $\beta$  выражена в единицах  $2\theta$  (и в радианах), т. е. величина, найденная в масштабе углов  $\theta$ , должна быть удвоена. 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.

Если же расширение линии обусловлено только микронапряжениями, то

$$\beta = \frac{2\Delta a}{a} \operatorname{tg} \theta. \quad (57)$$

Таким образом, расширение линий, вызванное малыми размерами кристаллитов и микронапряжениями, по-разному зависит от дифракционного угла: в первом случае

$$\beta_1/\beta_2 = \cos \theta_2/\cos \theta_1,$$

во втором

$$\beta_1/\beta_2 = \operatorname{tg} \theta_1/\operatorname{tg} \theta_2.$$

Во избежание влияния формы частиц на величины  $L$  и  $\beta$  целесообразно сравнивать  $\beta_1$  и  $\beta_2$  для линий, отличающихся лишь порядком отражения, т. е. имеющих индексы  $mh\ mk\ ml$  и  $nh\ nk\ nl$ . Может быть использовано несколько методов определения отдельного влияния микронапряжений и величины кристаллитов на расширение линии. Мы остановимся на графическом, как наиболее простом. Если обозначить долю расширения линии, обусловленную размерами кристаллитов, через  $m$ , а микронапряжениями — через  $n$ , то суммарное расширение линии

$$\beta = \frac{mn}{\int_{-\infty}^{+\infty} N(x) M(x) dx}, \quad (58)$$

где  $M(x)$  и  $N(x)$  — функции распределения интенсивности в линии, связанные лишь с величиной кристаллитов и микронапряжениями соответственно. Обычно обе функции достаточно близки к  $e^{-ax^2}$  и  $\beta = \sqrt{m^2 + n^2}$ . Для отдельного определения влияния обоих факторов находят значения  $\beta$  для различных линий и наносят на график величины

$$\frac{1}{L^2} = \left( \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \right)^2$$

в зависимости от  $(\sin \theta/\lambda)^2$ .

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 дает значение  $(\Delta a/a)^2$ .

Следует иметь в виду, что все сказанное относится к кристаллитам кубической формы и веществам, кристаллизующимся в кубической сингонии. В случае иной формы кристаллитов отдельное определение влияния микронапряжений и размеров кристаллитов можно производить только по линиям с одинаковым отношением индексов, т. е. типа  $mh\ mk\ ml$  и  $nh\ nk\ nl$ , например  $111$  и  $222$ .

Если исследуемое вещество кристаллизуется не в кубической сингонии, то вычисление размеров кристаллитов усложняется (даже при отсутствии микронапряжений). Так, в случае ромбической сингонии<sup>1</sup>

$$\frac{1}{L_{hkl}^2} \cdot \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{L_a^2} \cdot \frac{h^2}{a^2} + \frac{1}{L_b^2} \cdot \frac{k^2}{b^2} + \frac{1}{L_c^2} \cdot \frac{l^2}{c^2},$$

где  $1/L_{hkl}^2$  — величина кристаллитов, найденная из расширения линии с индексами  $hkl$ ;  $a, b, c$  — параметры решетки;  $L_a, L_b$  и  $L_c$  — размеры кристаллитов в направлениях периодов решетки. Для вычисления  $L_a, L_b$  и  $L_c$  необходимо найти  $L_{hkl}$  по крайней мере для трех разных значений  $hkl$ . Иногда, однако, представляет интерес и определение средней величины  $L$ . Точность определения величины кристаллитов невелика, особенно если не учитывается профиль линии, и поэтому иногда можно пренебречь отклонением частиц от кубической формы.

Следует иметь в виду, что несколько похожее явление — расширение линии — может быть вызвано небольшим искажением симметрии решетки. Например, во многих случаях искажение кубической решетки настолько мало, что не приводит к расщеплению линий, соответствующих кубической решетке, а только вызывает их расширение. Даже простое сравнение профилей линий с разными индексами позволяет отличить этот случай от рассмотренных ранее<sup>2</sup>.

Расширение линий на рентгенограммах может быть вызвано и дефектами упаковки. В гл. V мы рассмотрели влияние полиптипии на дифракционную картину. Для полиптипии характерен дальний порядок в чередовании слоев. Если же такого дальнего порядка нет, то дополнительные линии не появляются, но происходит уширение линий. Чаще всего дефекты упаковки встречаются в веществах, построенных по принципу плотнейшей упаковки. Для гексагональной плотнейшей упаковки характерна последовательность чередования слоев  $ABABAB$ , для кубической —  $ABCABCABC$ . Дефект упаковки может возникнуть вследствие

<sup>1</sup> Предполагается, что кристаллиты имеют форму параллелепипедов.

<sup>2</sup> При искажении решетки профили соседних линий и их ширина различаются очень резко, в соответствии с числом и относительной интенсивностью линий, получающихся при искажении (см. гл. V, § 7).

сдвига очередного слоя плотнейшей упаковки (и следующих за ним), в результате вместо приведенных выше последовательностей мы получаем  $ABACBCBC...$  или  $ABCA CABCA..$  (вследствие смещения слоя  $B$  он становится слоем  $C$ ). Такие дефекты упаковки называют деформационными в отличие от дефектов роста, при которых последовательность чередования слоев после нарушения правильного чередования становится обратной:  $ABACAS...$  или  $ABCASBACB$  (вдоль диагонального направления гексагональной ячейки слой  $B$  по отношению к слою  $A$  сдвинут на  $1/3$  трансляции, а слой  $C$  — на  $2/3$  или на  $-1/3$ ). Уширение линий происходит вследствие тех же причин, что и появление дополнительных линий у политипов. Если оба основных типа плотнейших упаковок описывать в гексагональной установке, то в случае дефектов упаковки не будут подвергаться дополнительному уширению только линии с индексами  $h-k=3n$ . Если основным типом упаковки является гексагональная двухслойная, то такие линии есть (002, 110, 112 и т. д.). В случае кубической плотнейшей упаковки все линии имеют компоненты, подвергающиеся дополнительному уширению.

Помимо расширения линий дефекты упаковки приводят к уменьшению интенсивностей линий, подвергающихся уширению. Это особенно отчетливо проявляется у линий 100 и 101 в случае гексагональной плотнейшей упаковки и 102 (в кубической ячейке — 002) в случае кубической плотнейшей упаковки. Дефекты упаковки вызывают не только расширение линий, но и их смещение. Иногда появляется и асимметрия профиля дифракционной линии. Это тоже легко понять по аналогии с политипией: центр тяжести группы линий, появляющихся на месте одиночной линии при идеальном чередовании слоев, может не совпадать с положением этой линии. Понятно и возникновение асимметрии. Дефекты упаковки могут наблюдаться не только у фаз, построенных по принципу плотнейшей упаковки, но и у других веществ. Помимо специфических условий роста дефекты упаковки появляются, например, при механической обработке металлов. Напиливание и дробление в ступке приводит к появлению дефектов упаковки. В случае неметаллических объектов появление дефектов упаковки может быть вызвано сухим растиранием.

Уменьшение относительной интенсивности линий при появлении дефектов упаковки зависит от индексов линий и проявляется в основном у линий с  $h-k \neq 3n$ . Поэтому можно легко различить ослабление линий, вызванное дефектами упаковки и дефектами III рода. Для изучения дефектов упаковки требуются тщательный анализ профиля линий и устранение инструментальных причин, вызывающих появление асимметрии линий.

## § 2. СТАТИЧЕСКИЕ ИСКАЖЕНИЯ (ДЕФЕКТЫ III РОДА)

Смещение атомов из равновесных положений (дефекты III рода) вызывает уменьшение относительной интенсивности

линий, особенно при больших значениях  $\sin \theta/\lambda$ . Их влияние на интенсивность аналогично влиянию тепловых колебаний. Разница только в том, что тепловые колебания атомов около идеальных положений усредняются во времени, а статические смещения атомов — по всем ячейкам кристалла.

Для данного вещества среднеквадратичные значения смещений атомов за счет тепловых колебаний зависят только от температуры. Поэтому, сравнивая относительные интенсивности линий исследуемого препарата с таковыми для эталона из вещества того же состава и структуры, можно определить среднеквадратичное значение смещения атомов из идеальных положений. Статические искажения оказывают существенное влияние на некоторые химические свойства вещества, в частности на его реакционную способность. Так, было показано, что причиной пирофорности порошков железа, полученных рядом способов, является именно наличие статических искажений.

При одной и той же интенсивности первичного пучка в случае съемки как эталонного препарата, так и исследуемого,

$$I'_{hkl} = I_{hkl} e^{-2K}, \quad (59)$$

где  $I'_{hkl}$  и  $I_{hkl}$  — интенсивности линий исследуемого и эталонного препаратов соответственно, а множитель  $e^{-2K}$  учитывает ослабление интенсивности из-за статических искажений,

$$K = \frac{8\pi^2}{3} \bar{u}_{\text{стат}}^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (60)$$

где  $\bar{u}_{\text{стат}}^2$  — среднее квадратичное статических смещений атомов из идеальных положений (тепловые колебания учтены в значении  $I_{hkl}$ ).

Для того чтобы учесть возможное изменение интенсивности первичного пучка, в оба образца можно ввести равное количество вещества-эталона.

Наличие заметных статических напряжений сопровождается значительным повышением его реакционной способности. Вещество оказывается как бы нагретым до температуры, при которой  $\bar{u}_{\text{тепл}}^2$  равно  $\bar{u}_{\text{стат}}^2$  для обычной температуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гинье А. Рентгенография кристаллов, гл. 12. М., ИЛ, 1961.
2. Рентгенография в физическом металловедении, под ред. Ю. А. Багаряцкого, гл. 9—11. М., Металлургиздат, 1961.
3. Уоррен Б. И. В сб.: «Успехи физики металлов», т. 5. М., Металлургиздат, 1963.
4. Уманский Я. С. Рентгенография металлов, гл. VII. М., Металлургиздат, 1967.