

## Лекція 3

### Дифракційні методи аналізу

#### 1. X-променеве випромінювання

В електромагнітному спектрі діапазон частот X-променевого випромінювання лежить між ультрафіолетом та гамма-променями.

X-променеве випромінювання виникає від різкого гальмування руху швидких електронів у речовині, при енергетичних переходах внутрішніх електронів атома. Воно використовується у науці, техніці, медицині. X-променеве випромінювання змінює деякі характеристики гірських порід, наприклад, підвищує їх електропровідність. Короткочасне опромінення кристалів кам'яної солі знижує їхнє внутрішнє тертя.

Першовідкривачем випромінювання є Іван Пулюй. Його працями скористався пізніше і Вільгельм Рентген, котрому було особисто Пулюєм презентовані свої праці. Рентген назвав ці промені невідомої природи X-променями. Ця назва збереглася донині в англомовній та франкомовній науковій літературі, ввійшовши в мови багатьох народів світу.

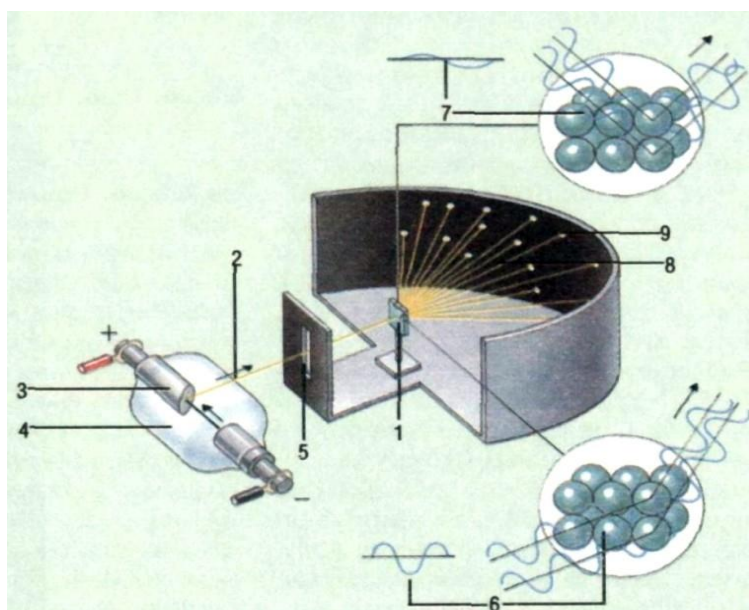
X-променеве випромінювання використовуються для флюорографії, рентгенофлюоресцентного аналізу і в кристалографії для визначення атомної структури кристалів. Методи дослідження речовини за допомогою X-променів об'єднують термін X-променева спектроскопія.

X-променеве випромінювання є електромагнітними хвилями. Дифракція X-променевого випромінювання використовується для визначення його довжин хвиль (X-променевий спектральний аналіз) і, навпаки, пропускаючи X-променеве випромінювання відомої довжини хвилі через досліджуваний кристал, по дифракційній картині можна встановити взаємне розташування атомів і відстань між ними в кристалічних ґратках (X-променевий структурний аналіз).

## 2. X-променевий аналіз

*X-променевий аналіз (X-променева кристалографія)*, який використовує X-промені для виявлення молекулярної структури кристалу, заснований на явищі X-променевої дифракції – розсіювання пучка X-променів атомною структурою кристалу.

X-променевий структурний аналіз дозволяє досліджувати структуру речовини за розподілом в просторі та інтенсивністю розсіяного на аналізованому об'єкті X-променевого випромінювання.

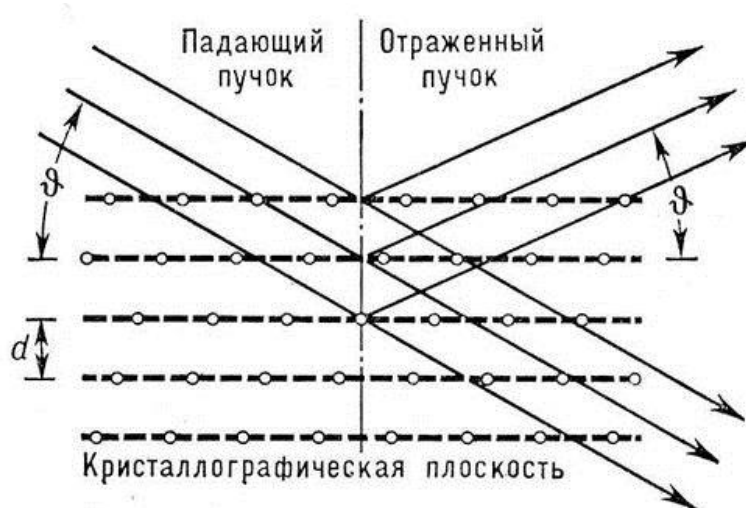


**Рис. 1.** Дифракція X-променів кристалічним зразком.

Кожна речовина має свою кристалічну структуру. X-променева кристалографія дозволяє показати елементи структури за допомогою опромінення кристалічного зразка (1) X-променями (2).

X-промені утворюються при бомбардуванні вольфрамового аноду (3) електронами в вакуумі (4). Проріз (5) фокусує промені на кристалі. Відстань між площинами атомів в кристалі або посилює (6), або послаблює (7) X-промені. Коли промінь посилюється, промінь, що виникає (8) створює пляму (9) на фото плівці. Малюнок плям служить вченим для встановлення точної структури молекули.

**Дифракція X-променів** – це явище, яке виникає при пружному розсіянні X-променевого випромінювання в кристалах і яке полягає у появі відхилених променів, що поширюються під певними кутами до первинного пучка.



**Рис. 2.** Дифракція рентгенівських променів кристалічною речовиною.

Вона обумовлена просторовою когерентністю між вторинними хвилями випромінювання, що виникли при розсіянні первинного випромінювання на електронах різних атомів.

Дифракційна картина може бути зафіксована на фотоплівці; її вигляд залежить від структури об'єкта і експериментального методу.

**Наприклад,** дифрактограми від монокристалів (лауєграмми) утворюються закономірно розташовані плями (рефлексами), від полікристалів (дебаєграмми) – утворюється система концентричних кіл, від аморфних тіл, рідин і газів – сукупність дифузійних ореолів навколо центральної плями (аналогічний вид мають електронограми, що утворюються при дифракції електронів).

Можливі напрямки виникнення максимумів інтенсивності пружно розсіяного на кристалі X-променевого випромінювання при дифракції X-променів визначає умова Лаує:

$$\begin{aligned}
 a (\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda, \\
 b (\cos\beta - \cos\beta_0) &= h\lambda, \\
 c (\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= h\lambda,
 \end{aligned}
 \tag{2.12}$$

де  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – періоди кристалічної решітки по трьох осях,  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\gamma_0$  – кути, утворені падаючим променем з осями кристала, а  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – розсіяним променем з осями кристала,  $h$ ,  $k$ ,  $l$  – цілі числа,  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

З рівняннями Лауе узгоджується і може бути отримано безпосередньо з них умова Брегга-Вульфа: різниця ходу між двома променями, відбитими від сусідніх атомних площин, рівна  $2d \cdot \sin\theta$ , повинна бути кратною цілому числу довжин хвиль:

$$2d \cdot \sin\theta = m\lambda, \tag{2.13}$$

де  $m$  – ціле позитивне число, яке називається порядком відображення.

Умова Брегга-Вульфа дозволяє визначити міжплощинні відстані  $d$  в кристалі, оскільки  $\lambda$  зазвичай відома, а кут  $\theta$  (бреггівський кут) можна виміряти експериментально.

Інтенсивність дифрагованого променя визначається *атомними факторами* (здатністю ізольованого атома когерентно розсіювати рентгенівське випромінювання, яка залежать від електронної щільності атомів) і *структурним фактором* (здатністю однієї елементарної комірки кристала когерентно розсіювати рентгенівське випромінювання, яка залежить від розташування атомів в елементарній комірці), а також інтенсивністю теплових коливань атомів кристалічної решітки. На неї впливають також розміри і форма об'єкта, ступінь досконалості кристала та інші характеристики.

**Структурний фактор  $F(h, k, l)$**  визначається як сума атомних факторів з урахуванням наявних просторових зрушень фаз між хвилями, розсіяними різними атомами. Він залежить від числа атомів в елементарній комірці та їх координат.

**Інтенсивність  $I(h, k, l)$**  дифракційного максимуму з індексами  $h, k, l$  пропорційна квадрату модуля відповідного структурного фактора:

$$I(h,k,l) \sim |F(h,k,l)|^2 \quad (3)$$

Зв'язок структурного чинника з індивідуальними властивостями кожної кристалічної структури лежить в основі структурних досліджень кристалів. Так, в залежності від симетрії розташування атомів в елементарній кристалічній комірці в тих чи інших з дозволених умовою Брегга-Вульфа напрямках розсіяні атомами хвилі можуть взаємно погаситися, так що інтенсивності  $I(h, k, l)$  відповідних дифракційних максимумів звертаються в нуль. По тому, які саме дифракційні максимуми зникли, можна визначити просторову групу симетрії кристала. Знаючи структурні чинники для дифракційних відображень  $h, k, l$ , можна побудувати розподіл електронної густини кристала, що служить теоретичною основою структурного аналізу кристалів.

Для створення умов дифракції та реєстрації випромінювання служать рентгенівські камери, гоніометри і дифрактометри. В рентгенівській камері дифракційна картина реєструється на фотоплівці, в рентгенівському дифрактометрі – за допомогою спеціальних детекторів. Рентгенівські гоніометри служать для встановлення зразка в положення, що відповідає умовам виникнення дифракції рентгенівських променів, і є складовою частиною дифрактометрів.

Джерелом рентгенівського випромінювання являються рентгенівські трубки – електровакуумні прилади, в яких випромінювання виникає при взаємодії електронів, які випускаються катодом з речовиною аноду. При цьому енергія електронів, прискорених електричним полем, частково переходить в енергію рентгенівського випромінювання.

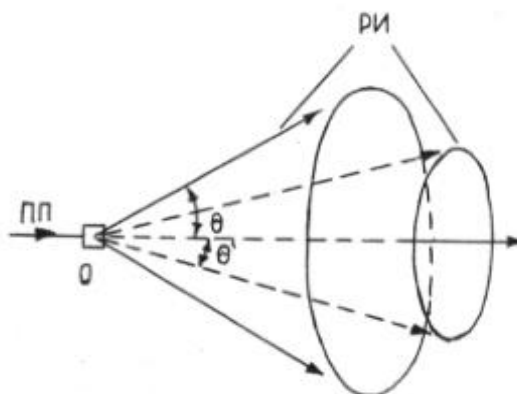
Методами X-променевого структурного аналізу визначають тип симетрії кристала, напрям його кристалографічних осей, виявляють в ній

внутрішні напруження і деякі інші дефекти структури; встановлюють параметри елементарної комірки кристала.

У випадку дослідження полікристалів виробляють ідентифікацію сполук, визначають фазовий склад, розміри і переважну орієнтацію зерен в речовині, контролюють напруги, просторові неоднорідності речовини і т.п.

Для дослідження структури **полікристалічних матеріалів** використовується **метод Дебая-Шеррера**. В цьому методі тонкий пучок монохроматичного рентгенівського випромінювання падає на зразок, який розсіює випромінювання уздовж утворюючих співвісних конусів з кутом розчину  $\theta$  (рис. 3).

При цьому випромінювання розсіюється тільки тими кристалітами, які орієнтовані в просторі так, що для них при даній довжині хвилі випромінювання виконується умова Брегга-Вульфа. Оскільки ця умова може одночасно виконуватися для кількох сімейств кристалографічних площин, то виникає сукупність дифракційних конусів з різними кутами розчину  $2\theta$ . Для того щоб всі кристаліти послідовно вивести в відбиваюче положення, зразок рівномірно обертають навколо осі, перпендикулярної напрямку первинного пучка. Розсіяне випромінювання реєструється на фотоплівці (дебаєграма) в циліндричній рентгенівській камері.



**Рис. 3.** Розсіювання первинного рентгенівського зображення ПП на полікристаліческом зразку О.

Розсіяне випромінювання РІ направлено до ПП під кутами  $\theta$  і  $\theta'$ . В рентгенівському дифрактометрі дифракційні максимуми реєструються фотоелектричним або іонізаційним приймачем.

Область досліджень, що займається вирішенням різноманітних задач матеріалознавства на основі рентгенівських дифракційних методів, називається рентгенографією матеріалів. Особливий інтерес представляє застосування рентгенографії для визначення розмірів кристалітів полікристалічних матеріалів(, в тому числі в нокристалічних матеріалів). Середній обсяг кристаліту дорівнює відношенню об'єму зразка до числа  $N$  кристалітів, що беруть участь у відбитті рентгенівських променів. В свою чергу, число  $N$  визначається числом  $n$  точкових рефлексів, складових дебаївського кільця рентгенограми:

$$N = 2n / a \cos \theta. \quad (4)$$

Рентгенографія дозволяє досліджувати фазовий склад матеріалу. Кожна фаза даної речовини дає на рентгенограмі характерне відображення, що дозволяє здійснювати якісний фазовий аналіз. В кількісному фазовому аналізі за відношенням інтенсивностей відображень певної фази і еталона, що знаходиться в суміші, знаходять концентрацію фаз.

### **Поглинання рентгенівських променів**

X-промені слабо взаємодіють із речовиною, завдяки чому мають велику проникність. Проте вони поглинаються в тому випадку, коли їхня енергія вища за енергію внутрішніх електронів атомів. На відміну від лінійчатих спектрів випромінювання спектр характеристичного поглинання складається зі смуг, оскільки електрон, вибитий із внутрішньої оболонки, покидає атом і може мати будь-яку енергію. Характерні частоти смуг також вказують на наявність хімічних елементів у сполуці.

Загалом із зростанням частоти X-променів поглинання падає, дещо зростаючи кожного разу, коли енергія кванта випромінювання перевищує енергію електрона на певній орбіталі.

Крім поглинання X-промені також розсіюються в речовині, змінюючи напрям розповсюдження.

X-промені мають велику енергію — десятки й сотні кілоелектронвольт. Попри те, що вони слабо взаємодіють із речовиною, така взаємодія все ж існує, й при поглинанні вивільняється велика кількість енергії, що може призвести до безповоротних пошкоджень у клітині живого організму. Тому X-промені небезпечні й робота з ними вимагає особливої уваги.

Доза опромінення вимірюється у берах — біологічних еквівалентах рентгена.

### **3. Дифракція електронів**

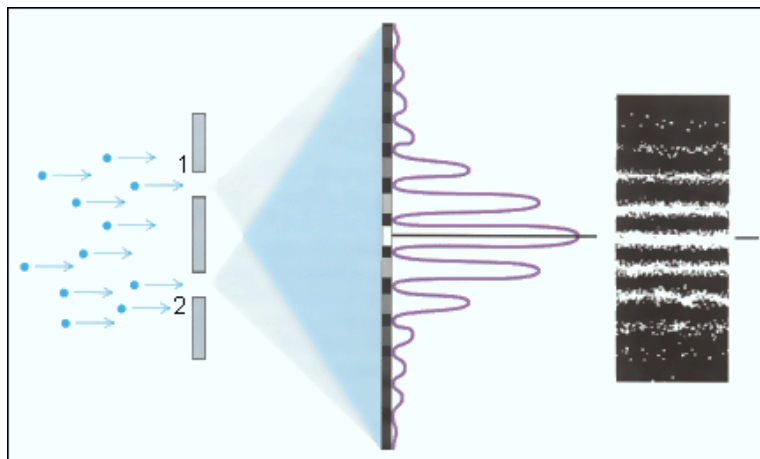
Дифракція електронів залишає фізичну основу вивчення атомної структури кристалів – електроннографії. При проходженні через речовину електрони, що володіють хвильовими властивостями, взаємодіють з атомами, в результаті чого утворюються дифраговані пучки, інтенсивність і розташування яких пов'язані з атомною структурою зразка та іншими структурними параметрами. Розсіяння електронів визначається (електростатическим) потенціалом атомів, максимуми якого відповідають положенням атомних ядер.

Дифракція електронів може бути зрозуміла на основі квантово-механічних уявлень про мікрочастинки як про хвилю. Основні закономірності дифракції мікрочастинок аналогічні закономірностям дифракції рентгенівських променів.

В електроннографах (як і в електронних мікроскопах) формується вузький пучок прискорених електронів. Він прямує на об'єкт і розсіюється ним, дифракційна картина (електроннограмма) або фотографується або реєструється електронним пристроєм. Основними варіантами методу є



дифракція швидких електронів (прискорююча напруга від 30-50 кВ і більше) і дифракція повільних електронів (прискорююча напруга від декількох вольт до небагатьох сотень вольт).



**Рис. 4.** Дифракція електронів.

Сильна взаємодія електронів з речовиною обмежує товщину просвічування зразків десятими частками мікрона ( $10^{-7}$  м). Тому методами електроннографії вивчають атомну структуру зразків значно менших розмірів, ніж в рентгенографії. Електроннограмми утворені точками або плямами (рефлексами). Вид електроннограмм при дифракції швидких електронів залежить від характеру досліджуваних об'єктів.

В основі електроннографічного визначення елементарної кристалічної комірки і симетрії кристала лежить вимірювання розташування рефлексів на електроннограммах. Міжплощинна відстань

$$d = L\lambda / r, \quad (5)$$

де  $L$  – відстань від зразка до фотопластинки,  $\lambda$  – довжина хвилі де Бройля електрона,  $r$  – відстань від рефлексу до центральної плями на електроннограмі.

При допомозі електроннографії вивчають структуру дефектних кристалів. В комплексі з електронною мікроскопією вона дозволяє вивчати фазовий склад і ступінь досконалості структури тонких кристалічних плівок, що використовуються в різних галузях сучасної техніки.

Електронографія особливо широко застосовується для дослідження структури поверхневого шару речовини. Це пов'язано з тим, що завдяки сильній взаємодії електронів з речовиною глибина проникнення їх в досліджуваний зразок вкрай мала.

Після того, як досконало була вивчена природа рентгенівського випромінювання, одержана дифракція, його почали застосовувати для дослідження будови кристалів. Так було створено рентгенівський структурний аналіз, за допомогою якого визначено атомні структури мінералів, неорганічних сполук, сплавів, структури складних органічних сполук, проводиться наукове прогнозування добування нових матеріалів із наперед заданими властивостями та ін.

Одна з основних завдань рентгеноструктурного аналізу - визначення речовинного або фазового складу матеріалу. Рентгеноструктурний метод є прямим і характеризується високою достовірністю, експресному та відносною дешевизною. Метод не вимагає великої кількості речовини, аналіз можна проводити без руйнування деталі. Області застосування якісного фазового аналізу дуже різноманітні і для науково-дослідних робіт, і для контролю у виробництві. Можна перевіряти склад вихідних матеріалів металургійного виробництва, продуктів синтезу, переділу, результат фазових змін при термічній і хіміко-термічній обробці, вести аналіз різних покриттів, тонких плівок і т.д.

Рентгеноспектральний аналіз дає змогу з великою точністю визначити довжини хвиль та інтенсивності тонкої структури рентгенівських спектрів випромінювання і поглинання. На основі таких відомостей можна визначити енергію зв'язку електронів у різних стаціонарних станах, стежити за змінами величин енергії зв'язку при зміні взаємодії і характеру взаємодії в конденсованих системах, тобто одержати відомості про енергетичний спектр електронів.

Велике практичне значення має рентгеноспектральний хімічний аналіз елементарного складу речовини. Один з його нових методів (так званий локальний рентгеноспектральний хімічний аналіз) дає змогу визначити елементарний хімічний склад усіх елементів таблиці в мікроскопічних об'ємах близько кубічного мікрметра. У наш час це єдиний метод визначення складу окремих вузлів схем мікроелектроніки, перехідних шарів у приладах квантової електроніки.

На практиці використовують кілька методів рентгеноспектрального і рентгеноструктурного аналізу, а саме: метод Лауе -- нерухомий монокристал опромінюється вузьким пучком рентгенівського випромінювання, спектр якого неперервний (суцільний); метод обертового кристала - монокристал, що обертається, опромінюють монохроматичними променями; метод порошків (метод Дебая -- Шеррера - Хелла) -- полікристалічне тіло опромінюють монохроматичним рентгенівським випромінюванням.

Широкого практичного застосування набула також рентгенівська мікроскопія. Хоч роздільна здатність рентгенівських мікроскопів на 2--3 порядки нижча від роздільної здатності електронних, проте велика проникна здатність рентгенівського випромінювання дає змогу розв'язувати ряд практичних задач металознавства, біології та інших галузей знань.

#### **4. Апаратура для рентгеноспектрального аналізу**

Рентгенівський флуоресцентний спектрометр складається з трьох основних вузлів: рентгенівської трубки, випромінювання якої збуджує спектр флуоресценції досліджуваного зразка, кристала - аналізатора для розкладання променів у спектр і детектора для вимірювання інтенсивності спектральних ліній.

У найбільш часто використовуваній на практиці конструкції спектрометра джерело випромінювання і детектор розташовуються на одній окружності, званої окружністю зображення, а кристал - у центрі. Кристал

може обертатися навколо осі, що проходить через центр цієї окружності. При зміні кута ковзання на величину  $q$  детектор повертається на кут  $2q$ .

Поряд зі спектрометрами з плоским кристалом широкого поширення набули фокусують рентгенівські спектрометри, що працюють «на відображення» (методи Капіци - Йоганна і Йогансона) і на «проходження» (методи коуша і Дю-Монд). Вони можуть бути одно- і багатоканальними. Багатоканальні, так звані рентгенівські квантометри, аутрометри та інші, дозволяють одночасно визначати велику кількість елементів і автоматизувати процес аналізу. зазвичай вони забезпечуються спеціальними рентгенівськими трубками і пристроями, що забезпечують високий ступінь стабілізації інтенсивності рентгенівських променів. Область довжин хвиль, в якій може використовуватися спектрометр, визначається межплоскостним відстанню кристала - аналізатора ( $d$ ).

Число кристалів, які використовуються в рентгеноспектрального аналізу, досить велика. Найбільш часто застосовують кварц, слюду, гіпс і LiF.