

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)

Кафедра химической нанотехнологии и материалов электронной техники

А. М. АБЫЗОВ

**РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
НА МИНИДИФРАКТОМЕТРЕ «ДИФРЕЙ»**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2008

УДК 539.26:548.73+621.386

Абызов, А.М. Рентгенодифракционный анализ поликристаллических веществ на минидифрактометре “Дифрей”: учебное пособие / А.М. Абызов. – СПб: СПбГТИ(ТУ), 2008. – 95с.

Кратко изложены основы рентгенофазового анализа: физические принципы и уравнения, аппаратура, методы исследования моно- и поликристаллов, качественный и количественный рентгенофазовый анализ, анализ ширины линий. Дано описание минидифрактометра “Дифрей” с позиционно-чувствительным детектором и его программного обеспечения. Представленный материал дает введение в теорию рентгенодифракционного анализа и является практическим руководством к работе с поликристаллическими образцами на приборе “Дифрей”. В заключение приведены 5 лабораторных работ с примерами (образцами выполнения).

Учебное пособие предназначено для обучения студентов 4 курса факультета наукоемких технологий и соответствует рабочей программе «Физическая химия твердого тела». Может быть также полезно для преподавателей, инженеров и научных сотрудников, не имеющих специальной подготовки в данной области.

Ил.36, табл.18, уравн.57, библи.14 назв.

Рецензенты:

1. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, канд. хим. наук, вед. научн. сотр. А.Е. Лапшин
2. Е.В. Колобкова, д-р хим. наук, доцент кафедры технологии стекла и общей технологии силикатов Санкт-Петербургского государственного технологического института

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета наукоемких технологий 03.09.2008.

Рекомендовано к изданию РИСо СПбГТИ(ТУ)

© Абызов А.М., 2008

Оглавление

Введение.....	5
1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА	6
1.1 Рентгеновское излучение.....	6
1.2 Дифракция рентгеновского излучения.....	8
1.3 Дифрактограмма.....	9
1.4 Методы рентгенографии монокристаллов и поликристаллов.....	10
1.4.1 Метод Лауэ	
1.4.2 Метод вращающегося монокристалла	
1.4.3 Четырехкружный дифрактометр	
1.4.4 Камера Дебая	
1.4.5 Дифрактометр с точечным детектором	
1.4.6 Дифрактометр с позиционно-чувствительным детектором	
1.5 Физические эффекты.....	13
1.5.1 Когерентное рассеяние	
1.5.2 Некогерентное рассеяние	
1.5.3 Флуоресценция	
1.5.4 Тепловое диффузное рассеяние	
1.5.5 Ослабление	
1.5.6 Дифракция	
1.5.7 Экстинкция	
1.6 Размер частиц и кристаллитов. Порошки.....	21
1.7 Кристаллохимия	23
1.8 Симметрия кристаллов.....	28
1.9 Индексирование дифрактограмм поликристаллов. Расчет параметров элементарной ячейки.....	31
1.10 Рентгенофазовый анализ.....	34
1.11 Качественный фазовый анализ	36
1.12 Количественный фазовый анализ.....	39
1.12.1 Внешний стандарт	
1.12.2 Внутренний стандарт, добавляемый в одинаковом количестве	
1.12.3 Внутренний стандарт, анализ всех фаз	
1.12.4 Добавление анализируемого вещества	
1.12.5 Независимый стандарт	
1.12.6 Толщина пленки, внешний стандарт – подложка без пленки	
1.12.7 Полуколичественная оценка фазового состава. Примеси, чувствительность анализа	
1.13 Анализ ширины линий.....	44
2 ДИФРАКТОМЕТР «ДИФРЕЙ» И ЕГО ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ	46
2.1 Порядок работы на дифрактометре «Дифрей»	47
2.2 Запись и обработка дифрактограмм в программе RW7.....	47
2.3 Погрешности измерений в рентгенодифракционных спектрах	51
2.3.1 Флуктуации счета импульсов	
2.3.2 Флуктуации числа отражающих кристаллитов	
2.3.3 Смещение положения поверхности образца	
2.3.4 Дрейф чувствительности детектора по интенсивности	
2.3.5 Дрейф калибровки детектора по углу 2θ	

3 ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.....	55
3.1 Качественный рентгенофазовый анализ порошкового образца.....	55
3.2 Качественный рентгенофазовый анализ пленочного образца.....	62
3.3 Количественный рентгенофазовый анализ. Определение содержания покрытия на дисперсном носителе методом внешнего стандарта.....	67
3.4 Количественный рентгенофазовый анализ. Определение толщины пленки на подложке по поглощению методом внешнего стандарта.....	71
3.5 Анализ ширины линий. Определение среднего размера кристаллитов.....	74
Контрольные вопросы.....	80
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Справочные данные для калибровки дифрактометра по углам 2θ и расчета коэффициентов поглощения химических соединений.....	81
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Окна программ RW7, PDWin; дифрактограммы эталона.....	85
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Внешний вид минидифрактометра «Дифрей» с компьютером.....	91
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Интернет-ресурсы по кристаллографии, рентгеновскому аналитическому оборудованию.....	92
Справочная информация.....	93
Литература.....	94

Введение

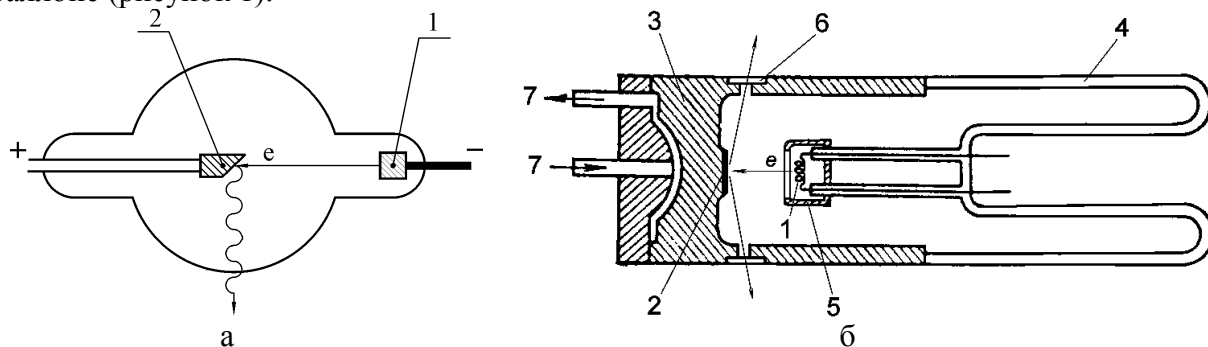
Рентгеновская дифракция применяется для изучения структуры веществ уже около века*, а рентгенография порошков (поликристаллов) давно стала стандартным методом лабораторного анализа. Тем не менее, техническое развитие, в частности, распространение дифрактометров с позиционно-чувствительным детектором, а также компьютеризация рентгенодифракционной аппаратуры требуют своего отражения в учебной литературе. С другой стороны, для подготовки и повышения квалификации технических специалистов различного профиля должны выделяться различные аспекты предмета (физико-математические, конструкторские, информационные и т.д.). Предлагаемое пособие ориентировано на химиков и материаловедов. В первом разделе сжато изложены теоретические основы метода рентгенофазового анализа с акцентом на его применение. Второй и третий раздел представляют собой практическое руководство к работе на приборе “Дифрей”. Помимо прочего, изложенный в пособии материал определенным образом систематизирует опыт исследования таких объектов, как покрытия на дисперсных носителях и тонкие пленки на подложках, а также иллюстрирует возможности приборов класса минидифрактометров с позиционно-чувствительным детектором. Приведенные примеры включают анализ нанообъектов (идентификация пленок оксидов толщиной $10\text{-}10^2$ нм, определение размера нанокристаллитов алмаза в диапазоне 5-50 нм).

**Рентгеновское излучение (см. 1.1) открыто в 1895 г. В. Рентгеном. Дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах впервые наблюдали в 1912 г. немецкие физики М. Лауэ, В. Фридрих и П. Кнipping (рис. 4). Уравнение Вульфа-Брэгга (1) выведено в 1913 г.*

1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

1.1 Рентгеновское излучение

Рентгеновское излучение – коротковолновое электромагнитное излучение с длиной волны от 10^{-2} Å (жесткое) до 10^2 Å (мягкое). Условная граница между ними составляет $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$. Рентгеновское излучение получают в рентгеновских трубках. Основные элементы этого электровакуумного прибора – катод (источник электронов) и анод (источник рентгеновских лучей), размещенные в вакуумированном до $\sim 10^{-4}$ Па баллоне (рисунок 1).



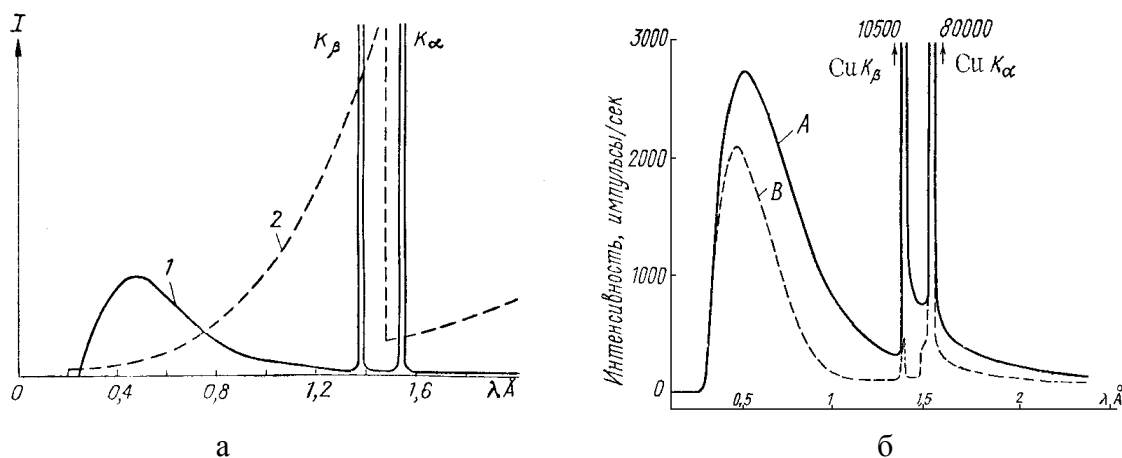
1 – катод, 2 – анод, 3 – металлический корпус, 4 – стеклянный баллон, 5 – фокусирующий колпачок, 6 – окно, 7 – водяное охлаждение

Рисунок 1 – Рентгеновская трубка: а – принцип действия, б – устройство трубки типа БСВ

Катод представляет собой вольфрамовую спираль. Анод – полый массивный цилиндр из материала с высокой теплопроводностью (обычно из меди), на торец которого (зеркало анода) наносят слой металла, дающего излучение. К аноду подводится высокое напряжение (десятки кВ). При бомбардировке быстрыми электронами положительного электрода – анода – возникает рентгеновское излучение двух видов (рисунок 2):

- а) тормозное (белое) – со сплошным (непрерывным) спектром частот,
- б) характеристическое – с линейчатым (дискретным) спектром.

Кпд рентгеновских трубок составляет порядка 1 %, основная часть мощности расходуется на нагрев анода, что требует водяного охлаждения последнего. Угол выхода излучения для трубок, применяемых в структурном анализе – $2 \dots 6^\circ$ относительно зеркала анода.



(а) 1 – тормозное и характеристическое излучение медного анода, 2 – зависимость коэффициента поглощения излучения от длины волны для никелевого фильтра;
(б) А – спектр излучения до фильтрации, В – после фильтрации через 20 мкм Ni.

Рисунок 2 – Излучение рентгеновской трубки и его фильтрация

Выпускают трубки с нормальным ($6 \dots 10 \text{ мм}^2$) и с острым фокусом ($10^{-3} \dots 10^{-2} \text{ мм}^2$). Пример маркировки серийно выпускаемых трубок: 0,15БСВ-33-Сu означает 0,15 – мощность до 0,15 кВт, Б – безопасная (в защитном кожухе), С – для структурного анализа, В – водяное охлаждение, 33 – номер модели, Сu – материал анода.

Частота рентгеновских квантов (фотонов) ν и длина волны рентгеновского излучения λ связаны соотношением $\nu=c/\lambda$, где c – скорость света. Энергия рентгеновских квантов $E=h\nu$, где h – постоянная Планка. Минимальная длина волны тормозного излучения λ_0 отвечает максимально возможной энергии рентгеновских квантов, образующихся за счет преобразования кинетической энергии электронов, бомбардирующих анод трубки: $E=hc/\lambda_0=eU$, где e – заряд электрона, U – разность потенциалов катода и анода. Из приведенного закона сохранения энергии следует, что $\lambda_0=12,4/U$, где $\lambda_0, \text{ \AA}$ – край тормозного излучения; $U, \text{ кВ}$ – напряжение на трубке. Максимум интенсивности тормозного излучения находится на длине волны λ_m около $1,5\lambda_0$. На рисунке 2 представлен рентгеновский спектр трубки с медным анодом при напряжении на трубке 40 кВ ($\lambda_0 \approx 0,3 \text{ \AA}$). У дифрактометра «Дифрей» напряжение питания рентгеновской трубки – до 24 кВ, соответственно $\lambda_0=0,5 \text{ \AA}$, $\lambda_m \approx 0,8 \text{ \AA}$.

Характеристическое излучение обусловлено переходами электронов на внутренних оболочках атомов, при этом каждому элементу (как в свободном состоянии, так и в химических соединениях) присущ свой строго определенный набор спектральных линий. Наиболее интенсивные линии принадлежат К-серии, в состав которой входят линии $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$, $K\beta_2$ и др. Линия $K\alpha$ возникает при переходе электрона с L на K-уровень (изменение главного квантового числа атома $n \ 2 \rightarrow 1$); $K\beta$ -линия отвечает переходу M \rightarrow K ($n: 3 \rightarrow 1$). В дифрактометрии в качестве источников рентгеновского излучения используют трубки с анодами из меди, молибдена, кобальта, никеля и некоторых др. элементов. Обычно требуется монохроматическое излучение. При этом используется характеристическое излучение $K\alpha$; линии $K\beta$ ослабляют до приемлемого уровня при помощи фильтров – тонких слоев тех веществ, которые избирательно поглощают излучение с длиной волны $K\beta$, но пропускают $K\alpha$. Дифрактометр «Дифрей» имеет комплект сменных трубок БСВ-33 с нормальным фокусом с анодами из меди, железа, хрома, титана. В таблице 1 представлены характеристики линий К-серии для этих элементов, а также характеристики соответствующих β -фильтров. После фильтрации излучение источника представляет собой неразделенный дублет α_1 и α_2 , для которого используют среднее значение длины волны $\lambda_\alpha = (2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2})/3$. Бэта-фильтр не задерживает основную часть коротковолнового белого излучения трубки (на рисунке 2 область λ около $0,5 \text{ \AA}$). Если атомный номер исследуемого образца на 2-3 единицы меньше атомного номера вещества анода трубки, то при облучении образца возникает интенсивное вторичное излучение, затемняющее дифракционную картину. Список элементов, образцы которых плохо исследовать из-за высокого фона вторичного излучения, дан в таблице 1.

Согласно принципу неопределенности квантовой механики энергетические уровни электронов имеют некоторую ширину, чем определяется ширина линий характеристического рентгеновского излучения (Δ в таблице 1).

Коэффициент преломления рентгеновских лучей в любом твердом теле очень близок к единице. Поэтому рентгеновские лучи невозможно фокусировать как видимый свет – с помощью линз и призм. Для формирования рентгеновских пучков применяют диафрагмы, щели, зеркала с полным внешним отражением, а также дифракцию на монокристаллах. В дифрактометре «Дифрей» может устанавливаться монохроматор источника из монокристаллического графита, обеспечивающий выделение $K\alpha_1$ -компонента.

Таблица 1 – Рентгеновское излучение

Элемент (материал анода)	Длина волны λ , Å /относительная интенсивность I, % /ширина линии на полувысоте Δ , Å			$\lambda\alpha$, Å Ka	β -фильтр: вещество /толщина, мкм*	Нежелательно применять для съемки элементов
	K α_1	K α_2	K β_1			
Cu	1,54059 /100 /0,231	1,54443 /46 /0,321	1,39223 /16 -	1,5418	Ni /21	Fe, Co, Sm-Yb
Fe	1,93997 /100 /0,265	1,93604 /49 /0,300	1,75660 /18 -	1,9373	Mn /16	V, Cr, Ba-Nd
Cr	2,28973 /100 /0,196	2,29365 /51 /0,243	2,08488 /21 -	2,2909	V /16	Ti, I-Ba
Ti	2,74855 /100 /0,138	2,75220 /50 /0,190	2,51396 /20 -	2,7496		

*приведена толщина фольги, дающая ослабление β_1 -линии до соотношения $I_\alpha/I_\beta=600$ при ослаблении α -линии вдвое

Энергию рентгеновских квантов принято выражать во внесистемных единицах – электрон-вольтах: $E(\text{эВ})=12,4 \cdot 10^3/\lambda(\text{Å})$. Например, для Cu-K α излучения $E=8,05$ кэВ; для Ti-K α излучения $E=4,51$ кэВ.

1.2 Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция рентгеновского излучения – рассеяние рентгеновского излучения веществом без изменения его длины волны. Осуществляется при прохождении рентгеновского излучения через кристаллы, которые являются естественной трехмерной дифракционной решеткой для рентгеновского излучения, т.к. расстояния между рассеивающими центрами – атомами вещества – одного порядка (1 Å) с длиной волны рентгеновского излучения. Дифракцию на кристаллах можно рассматривать как результат интерференции рентгеновского излучения, отражающегося от системы параллельных плоскостей, которые проходят через атомы (рисунок 3). Отражение наблюдается лишь в тех направлениях, для которых разность хода волн, отраженных от двух соседних плоскостей, равна целому числу длин волн рентгеновского излучения. Математически это выражается уравнением Вульфа-Брэгга:

$$\sin\theta = n\lambda/(2d) \quad (1)$$

где θ – угол между падающим лучом и плоскостью отражения, n – целое положительное число (порядок отражения), λ – длина волны рентгеновского излучения, d – межплоскостное расстояние. Полезно заметить, что угол между продолжением падающего луча и отраженным лучом составляет 2θ . Условие (1) является основным уравнением порошковой рентгеновской кристаллографии. Для монохроматического излучения количество отражений (рефлексов) ограничено. С одной стороны, поскольку $\sin\theta < 1$, что равносильно $d > \lambda/2$ согласно (1), количество отражений ограничено пределом

$$d_{\min} = \lambda/2. \quad (2)$$

С другой стороны, в малоугловой области d_{\max} ограничено размерами элементарной ячейки:

$$d_{\max} = a, \quad (3)$$

где a – параметр ячейки.

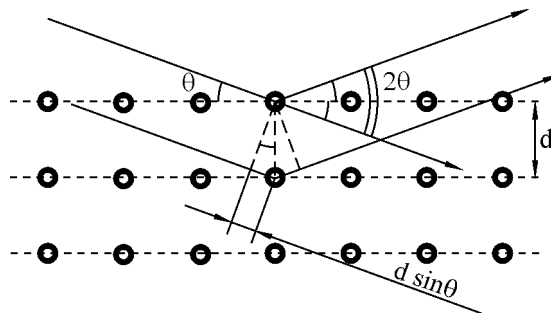


Рисунок 3 – Дифракция рентгеновских лучей на атомных плоскостях: $2d\sin\theta = n\lambda$

1.3 Дифрактограмма

Дифрактограмма – это зарегистрированная картина пространственного распределения излучения, рассеянного исследуемым образцом, т.е. зависимость интенсивности дифрагированного излучения от пространственных координат. Регистрация может проводиться

а) в рентгеновских камерах в виде рентгенограммы – на черно-белую фотопленку, где под действием излучения происходит фотохимическая реакция образования металлического серебра из микрокристаллов галогенида серебра, и степень потемнения эмульсионного слоя возрастает с дозой облучения, либо

б) на рентгеновских дифрактометрах в виде дифрактограммы – электронным детектором, преобразующим попадающее в него излучение в электрический сигнал.

Первоначально рентгеновскую дифракцию регистрировали только фотографическим методом. Это метод косвенных измерений, его недостатки – невозможность прямого получения количественной информации, невозможность наблюдения за регистрацией данных, вспомогательные операции обработки фотопленки и проч. Дифрактометры обеспечивают точные количественные измерения. Регистрация и обработка данных в современных дифрактометрах ведется с компьютера.

Основные типы детекторов рентгеновского излучения – газоразрядные и твердотельные. Газоразрядный счетчик – ламповый диод с газом-наполнителем, в котором молекулы газа ионизируются рентгеновскими лучами. Наиболее распространены пропорциональные газовые счетчики, в которых ударная ионизация вызывает лавинный разряд, так что каждый квант рентгеновского излучения вызывает на аноде импульс напряжения в единицы-десятки мВ, который далее преобразуется усилителем с коэффициентом порядка 10^4 . Электрический сигнал характеризуется координатами:

- напряжение [амплитуда] импульса, В – абсцисса;
- количество импульсов в единицу времени, имп./с – ордината.

Амплитуда импульса зависит от энергии (длины волны) регистрируемого рентгеновского излучения. Частота электрических импульсов, измеряемая в импульсах в секунду, пропорциональна потоку рентгеновских квантов. К твердотельным детекторам относятся сцинтилляционные, полупроводниковые. В сцинтилляционных детекторах рентгеновское излучение сначала преобразуется люминесцирующим кристаллом (обычно NaI, легированный таллием) в УФ-излучение и далее фотоэлектронным умножителем – в электрический импульсный сигнал. Полупроводниковые детекторы (кремниевые, германиевые) работают аналогично газовым, с той разницей, что разряд между двумя электродами проходит не в среде газа, а в твердом теле. Детекторы характеризуются следующими параметрами.

а) Эффективность – доля зарегистрированных квантов от числа попавших на входную щель датчика (40-90% для Cu-K α).

б) Мертвое время – период после регистрации, в течение которого счетчик остается нечувствительным к следующим квантам излучения (1-300 мкс, что обеспечивает верхний предел скорости счета порядка 10^5 импульс/с).

в) Собственный фон (порядка 1 импульс/с).

г) Амплитудное (энергетическое) разрешение – отношение “ширина пика на полувысоте / полувысота пика”. Разрешение улучшается с уменьшением численного значения параметра. (15-60%, либо отсутствует).

д) Срок службы (от 10^8 импульсов до неограниченного).

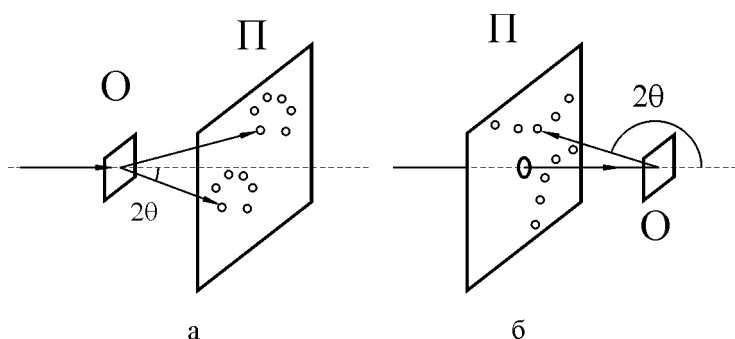
В дифрактометре “Дифрей” используются ионизационные детекторы, заполненные смесью Хе+Аг, с окном из бериллиевой фольги 0,2 мм, энергетическое разрешение на линии Cu-K α 18-25 %, пространственное разрешение 130-180 мкм для линейного детектора и 280-400 мкм для изогнутого.

Детекторы и рентгеновские трубки имеют окна из бериллия, слабо поглощающего рентгеновское излучение. Спектр рабочего рентгеновского излучения ограничен со стороны длинных волн при $\lambda \approx 4 \text{ \AA}$ (излучение с большей длиной волны поглощается окнами).

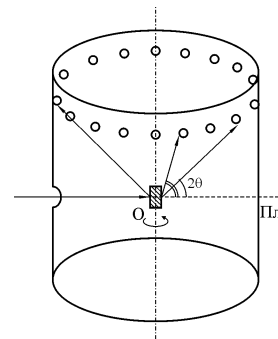
1.4 Методы рентгенографии монокристаллов и поликристаллов

Методы рентгенографии монокристаллов и поликристаллов различаются. Если направить рентгеновское излучение на монокристалл, то дифрактограмма будет иметь вид пятен (точек) на поверхности сферы, окружающей образец, при этом углы между падающим и отраженными лучами будут подчиняться зависимости (1). Дифрактограмма монокристалла критически зависит от ориентации образца (кристалла) относительно падающего луча и с трудом поддается расшифровке. Вместе с тем исследование монокристаллов более информативно. Так, методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов можно получить полные данные о структуре вещества – координаты всех атомов, распределение электронной плотности, длины связей, валентные углы (в том числе для таких сложных молекул, как белки и ферменты, образующие молекулярные кристаллы).

1.4.1 Метод Лауэ (неподвижный монокристалл, полихроматический источник) – рисунок 4. На монокристалл направляют узкий пучок со сплошным спектром (тормозное излучение рентгеновской трубки). Поскольку пучок содержит широкий интервал длин волн, в нем находятся излучения с длиной волны, обеспечивающие выполнение условия Брэгга (1) при любой ориентации кристалла. Дифрагированные лучи дают набор пятен на экране (фотоплёнке), установленном за или перед образцом.



О – образец, П – фотопластина;
а – лауэграмма ($2\theta < 90^\circ$), б – эпиграмма ($2\theta > 90^\circ$)
Рисунок 4 – Съёмка монокристалла по Лауэ



О – образец, Пл - фотоплёнка
Рисунок 5 – Съёмка вращающегося монокристалла

1.4.2 Метод вращающегося монокристалла (монохроматический источник) – рисунок 5. Фотопленка свернута в виде цилиндра, ось которого совпадает с осью вращения образца. Дифракционные пятна располагаются на окружностях по боковой поверхности фотопленки.

1.4.3 Четырехкružный дифрактометр для съемки монокристаллов – рисунок 6. Кристалл, установленный на головке гониометра, может вращаться вокруг трех осей Ω , χ , ϕ . Детектор может вращаться вокруг одной оси 2θ .

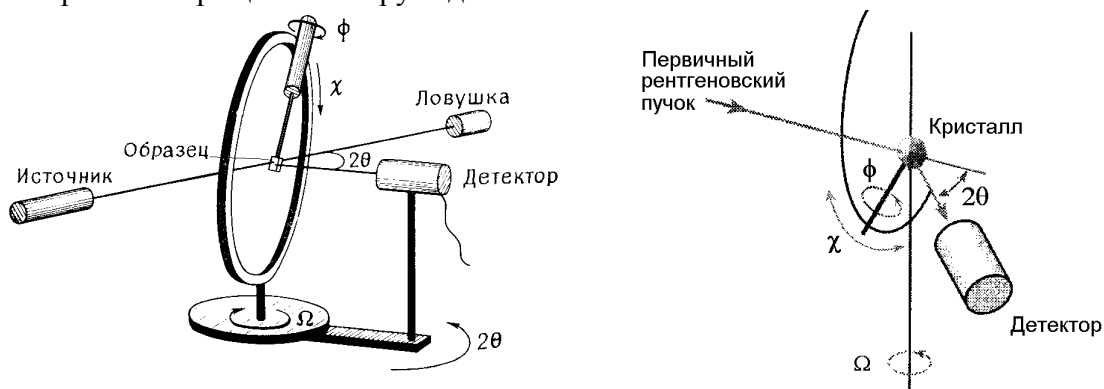


Рисунок 6 – Четырехкružный дифрактометр

Ситуация существенно упрощается в случае мелкодисперсных порошков или компактных поликристаллических образцов с хаотической ориентацией мелких кристаллитов. Поскольку при случайной ориентации множества кристаллитов, попадающих в падающий пучок, всегда найдутся такие кристаллиты, которые удовлетворяют условию Вульфа-Брэгга (1), то в этом случае при облучении монохроматическим пучком возникает набор конусов дифрагированных лучей, расходящихся от образца; конусы имеют полные углы при вершине 4θ – см. рисунок 7. Сечение этих конусов плоскостью детектирования (рисунок 8, 9) дает дифрактограмму (дифракционный спектр) в виде зависимости интенсивности излучения от угла рассеяния $I(2\theta)$. Таким образом, при съемке поликристаллов дифрактограмма элементарно сводится к двумерной и представляет собой график в координатах $2\theta - I$, на котором отражения (рефлексы) выглядят как пики (линии) – см. рисунок 18а. Термины *отражение*, *рефлекс*, *линия*, *пик* употребляются как синонимы.

1.4.4 Камера Дебая (поликристалл, монохроматический источник) – рисунок 7. Образец находится в центре камеры. (Порошок набивают в капилляр диаметром 0,5-1 мм или наносят на тонкие нити с помощью вазелина). Большая часть падающего излучения проходит через образец, не отклоняясь, и выходит через отверстие на стороне, противоположной источнику. Рентгенограмма регистрируется на узкой цилиндрической поверхности фотопленки, окружающей образец, в виде полос.

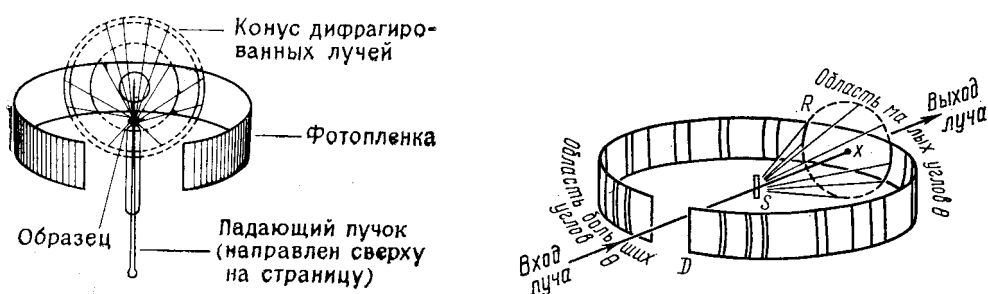


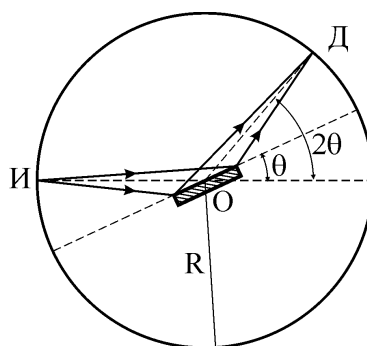
Рисунок 7 – Съемка порошка по Дебаю-Шереру

1.4.5 Дифрактометр с точечным детектором, фокусировка по Брэггу-Брентано (поликристалл, монохроматический источник) – рисунок 8. Ось гониометра проходит через плоскость образца (порошка или шлифа поликристалла). Источник и детектор находятся на окружности гониометра радиуса R , по которой могут перемещаться. За счет соблюдения условия равенства угла падения углу отражения относительно плоскости образца обеспечивается фокусировка: расходящиеся из источника лучи после отражения от образца вновь собираются на окне детектора. Съемка проводится одним из двух способов:

(а) источник неподвижен, вращается образец и с вдвое большей угловой скоростью – детектор (θ - 2θ сканирование);

(б) образец неподвижен, перемещаются источник и детектор с одинаковой угловой скоростью навстречу друг другу (θ - θ сканирование).

Перемещение идет с дискретным шагом в сотые доли градуса с постоянным временем выдержки на фиксированном угле (либо до набора заданной интенсивности сигнала в данном положении).



И – источник (фокус рентгеновской трубки), О – образец, Д – детектор, R – радиус гониометра

Рис.8 – Съемка поликристалла (порошка) по Брэггу-Брентано

Для анализа тонких пленок на плоских подложках с целью повышения чувствительности может применяться иная геометрия съемки:

(а) скользящего падающего пучка, когда угол падения рентгеновского излучения относительно подложки предельно мал ($1 \dots 2^\circ$) и фиксирован, а сканируется угол отражения;

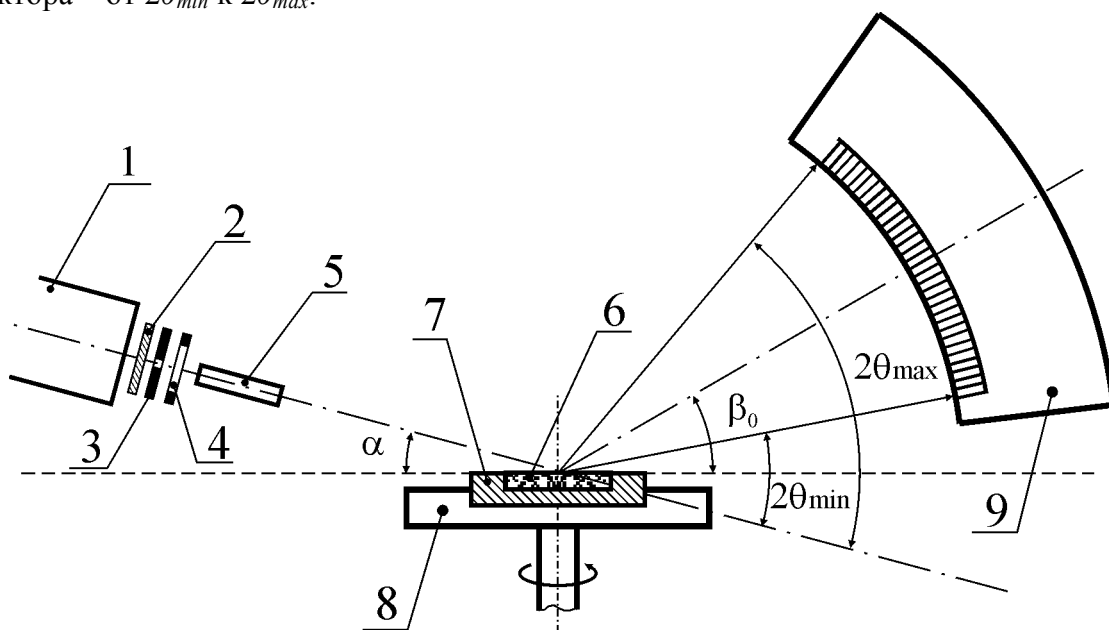
(б) скользящего отраженного (дифрагированного) пучка, когда, наоборот, предельно мал и фиксирован угол отражения, а сканируется угол падения.

В последних случаях из-за асимметричности съемки фокусировка по Брэггу-Брентано нарушается, в результате чего ширина пиков на дифрактограмме увеличивается.

Такие приборы (например, отечественный ДРОН – дифрактометр рентгеновский общего назначения) характеризуются высокими точностью и разрешением, возможностью установки малых углов падения θ (для съемки в диапазоне малых углов 2θ , для исследования тонких пленок), однако имеют большие габариты и вес, высокую стоимость (в частности, в связи с наличием движущихся в процессе съемки частей гониометра), требуют прецизионной фокусировки, имеют высокую мощность рентгеновского источника (потребляемая мощность – киловатты), время съемки также может быть достаточно велико.

1.4.6 Дифрактометр с позиционно-чувствительным детектором (поликристалл, монохроматический источник).

В последнюю очередь появились рентгеновские дифрактометры с позиционно-чувствительным детектором, к числу которых относится «Дифрей» (рисунок 9). В приборах этого типа источник и детектор неподвижны, дифрактограмма регистрируется сразу в диапазоне углов 2θ , охватывающем несколько десятков градусов. Детектор представляет собой набор расположенных по дуге (по прямой) ячеек, преобразующих попадающее в них рентгеновское излучение в электрический сигнал. Время съемки составляет обычно несколько минут, необходимых для достижения приемлемого отношения сигнал/шум. Достоинствами прибора являются компактность, легкость перестройки режимов съемки (замена рентгеновской трубки, детектора), экспрессность съемки, простота эксплуатации, относительно невысокая стоимость. Следует отметить, что это достигается за счет некоторого снижения точности и разрешения, необходимости калибровки детектора по образцу-эталоноу. Поскольку фокусировка падающего пучка не прецизионная, установка угла падения α менее 10° недоступна. Если нужно получить дифрактограмму в диапазоне 2θ , превышающем ширину окна детектора, то детектор приходится передвигать и заново калибровать. Фокусировка по Брэггу-Брентано, т.е. минимальное приборное уширение пика, соблюдается только для той линии в рентгенодифракционном спектре, для которой $\theta = \alpha$. Кроме того, асимметричность съемки влияет на интенсивность регистрируемых линий: согласно уравнению (15), по сравнению с симметричной съемкой, интенсивность непрерывно повышается от начала к концу окна детектора – от $2\theta_{min}$ к $2\theta_{max}$.



1 – рентгеновская трубка, 2 – β -фильтр, 3 – горизонтальная щель, 4 – вертикальная щель, 5 – коллиматор, 6 – порошок образца, 7 – кювета, 8 – столик, 9 – изогнутый координационный детектор;

α – угол установки источника излучения, β_0 – угол установки детектора, $2\theta_{min} \dots 2\theta_{max}$ – диапазон углов съемки дифрактограммы

Рисунок 9 – Съемка на дифрактометре «Дифрей»

1.5 Физические эффекты

При облучении исследуемого образца рентгеновским пучком имеют место следующие первичные физические эффекты:

а) рассеяние – изменение направления распространения рентгеновских лучей (с изменением или сохранением длины волны);

б) поглощение квантов рентгеновского излучения, сопровождающееся вырыванием электронов из атомов, т.е. фотоэффект (энергия рентгеновского излучения превращается в кинетическую энергию электронов).

1.5.1 Когерентное (классическое, рэлеевское) рассеяние. Длина волны рассеянного излучения равна длине волны падающего. Для свободного электрона интенсивность рассеянного излучения I относительно падающего I_0 на расстоянии R от электрона описывается уравнением Томсона

$$\frac{I}{I_0} = \frac{r_e^2}{R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (4)$$

где $r_e = 2,818 \cdot 10^{-15}$ м – классический радиус электрона, 2θ – угол между падающим и рассеянным лучом. Для отдельного атома

$$\frac{I}{I_0} = \frac{r_e^2}{R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \cdot f^2 \quad (4a)$$

где $f(\theta, \lambda)$ – атомный фактор. В первом приближении атомный фактор f пропорционален числу электронов в атоме, т.е. атомному номеру Z .

При рассеянии веществом, имеющим структуру ближнего или дальнего порядка (см. 1.7 Кристаллохимия), распределение в пространстве интенсивности рассеянного рентгеновского излучения имеет более сложный вид (см. 1.5.6 Дифракция).

1.5.2 Некогерентное (комптоновское) рассеяние – непрерывного спектра с длиной волны больше, чем падающее; излучение распространяется в пространстве анизотропно (изменение длины волны и интенсивность вторичного излучения зависят от угла рассеяния). В модели свободного электрона увеличение длины волны $\Delta\lambda = 2\lambda_c \sin^2 \theta$, где 2θ – угол между направлениями падающего и рассеянного фотонов, $\lambda_c = 0,02426$ Å – комптоновская длина волны электрона ($\lambda_c = h/(mc^2)$, где h – постоянная Планка, m – масса электрона, c – скорость света). Поскольку длины волн используемых в дифрактометрии излучений λ гораздо больше λ_c , то $\Delta\lambda \ll \lambda$ (например, для Cu-K α излучения $\Delta\lambda/\lambda = 0 \dots 0,03$). При этом угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения приближается к той, что описывается уравнением Томсона (4) (минимум при $2\theta = 90^\circ$).

Некогерентное рассеяние обусловлено взаимодействием первичного излучения с электронами внешних оболочек атомов. На дифрактограмме выглядит как неравномерный фон (снижающийся с ростом 2θ от 0 до 90°). Существенно для легких элементов (с увеличением атомного номера доля некогерентной части в общем рассеянии резко падает).

1.5.3 Флуоресценция – дискретное рентгеновское излучение с длиной волны больше, чем падающее. Падающее рентгеновское излучение выбивает электроны с внутренних оболочек атомов (фотоэффект), на их место переходят электроны с внешних оболочек, в результате испускается вторичное характеристическое излучение. Флуоресценция существенна, если вещество образца сильно поглощает первичное излучение (в частности, когда атомный номер элементов образца на 2-3 меньше, чем у элемента анода трубки источника – см. таблицу 1). Не зависит от направления и равномерно увеличивает фон на дифрактограмме. Для устранения флуоресцентного фона лучше всего сменить трубку (использовать другой материал анода). Можно также фильтровать излучение на участке между образцом и детектором, например, располагая фольгу из того же металла, который фильтрует первичный пучок.

Помимо рентгеновских квантов испускаются оже-электроны (вторичный фотоэффект), а также, в некоторых случаях, кванты УФ-, видимого диапазона (люминесценция).

1.5.4 Тепловое диффузное рассеяние. Возникает из-за тепловых колебаний атомов относительно идеальных положений. Приводит к размытию дифракционных максимумов и увеличивает фон.

1.5.5 Ослабление падающего излучения. При прохождении рентгеновского излучения через вещество его интенсивность снижается вследствие трех процессов:

а) Фотоэффект при взаимодействии с сильно связанными электронами внутренних оболочек, приводящий к испусканию рентгеновских квантов меньшей энергии и оже-электронов (см. 1.5.3.), т.е. истинное поглощение.

б) Некогерентное рассеяние с изменением энергии и направления распространения рентгеновских квантов при взаимодействии со слабо связанными электронами внешних оболочек атомов (см. 1.5.2.).

в) Когерентное рассеяние.

Суммарный эффект описывается уравнением $dI = -I\mu dl$, где dI – изменение интенсивности излучения; dl , см – элементарный участок пути; μ , см^{-1} – линейный коэффициент поглощения. В интегральном виде:

$$I = I_0 \exp(-\mu l) \quad (5)$$

где I_0 – интенсивность первичного пучка, I – интенсивность этого пучка на глубине l . Уравнение (5) справедливо для монохроматического излучения. Коэффициент поглощения зависит от длины волны излучения: $\mu = \mu(\lambda)$. Чаще, чем μ , используют массовый коэффициент поглощения μ^* , который не зависит от агрегатного состояния вещества:

$$\mu^* = \mu / \rho \quad (6)$$

где ρ , $\text{г}/\text{см}^3$ – плотность вещества. В соответствии с вкладами фотоэффекта, некогерентного рассеяния и когерентного рассеяния μ^* является суммой величин:

$$\mu / \rho = (\tau / \rho) + (\sigma^{\text{нкг}} / \rho) + (\sigma^{\text{кг}} / \rho) \quad (7)$$

где τ – коэффициент поглощения, $\sigma^{\text{нкг}}$ – коэффициент некогерентного рассеяния, $\sigma^{\text{кг}}$ – коэффициент когерентного рассеяния.

Массовые коэффициенты рассеяния элементов в первом приближении рассчитываются по формулам

$$\frac{\sigma^{\text{кг}}}{\rho} \approx \frac{8\pi}{3} r_e^2 L \frac{Z}{A} \quad (8a)$$

$$\frac{\sigma^{\text{нкг}}}{\rho} \approx \frac{8\pi}{3} r_e^2 \frac{1}{1 + 2\varepsilon} L \frac{Z}{A} \quad (8б)$$

где L , моль⁻¹ – число Авогадро; A , г/моль – атомная масса; Z – атомный номер; $\varepsilon = \lambda_c / \lambda$; λ_c – комптоновская длина волны электрона; λ , Å – длина волны распространяющегося излучения. $\varepsilon \ll 1$ (для Cu-K α излучения $\lambda_c / \lambda = 0,0158$). Практически для всех элементов таблицы Менделеева, кроме водорода, отношение Z/A составляет 0,40...0,50. В результате получаем $\sigma^{\text{кг}} / \rho \approx \sigma^{\text{нкг}} / \rho \approx 0,2 \text{ см}^2 / \text{г}$ независимо от состава вещества. Этот вклад существенен только для самых легких элементов. Так, для Cu-K α излучения уже начиная приблизительно с углерода ($Z \geq 6$) $\tau \gg \sigma$ и $\mu / \rho \approx \tau / \rho$. Более точное рассмотрение показывает, что, в отличие от (8a) и (8б), массовые коэффициенты рассеяния зависят от атомного номера и длины волны. Например, для бериллия ($Z=4$) $\sigma^{\text{кг}} / \rho = \sigma^{\text{нкг}} / \rho = 0,12 \text{ см}^2 / \text{г}$, а для вольфрама ($Z=74$) $\sigma^{\text{кг}} / \rho = 5,11 \text{ см}^2 / \text{г}$ и $\sigma^{\text{нкг}} / \rho = 0,04 \text{ см}^2 / \text{г}$. Однако сделанный выше вывод о доминировании члена τ / ρ в коэффициенте μ^* сохраняется.

Рисунок 10 иллюстрирует зависимости массового коэффициента поглощения рентгеновского излучения τ / ρ от длины волны излучения (при фиксированном атомном номере Z) и от атомного номера элемента Z (при фиксированной длине волны λ). Обе зависимости характеризуются резким падением τ / ρ при определенных значениях λ или Z

Примечание. Имеются расхождения в терминологии: величины μ и μ^* в одних источниках (например, [5]) называют коэффициентами поглощения, в других [12] – коэффициентами ослабления, в третьих [1] используют оба названия.

1.5.6 Дифракция – когерентное рассеяние с интерференцией, т.е. отражение излучения в определенных направлениях с сохранением длины волны (см. рисунок 3). Выглядит как ряд максимумов на дифрактограмме.

Интенсивность дифракционной линии по так называемой кинематической теории для поликристаллического образца, состоящего из одной фазы, дается выражением

$$\frac{I}{I_0} = r_e^2 \cdot \frac{\lambda^3 U_0}{32\pi R^2} \cdot \left(\frac{1}{V_j}\right)^2 \cdot F_{HKL}^2 \cdot P_{HKL} \cdot K(\theta) \cdot W(T, \theta) \cdot A(\mu, \theta) \quad (11)$$

где I – интенсивность рефлекса, I_0 – интенсивность падающего излучения, r_e – классический радиус электрона, λ – длина волны излучения, U_0 – площадь сечения падающего пучка, R – расстояние от образца до детектора (радиус гониометра), V_j – объем элементарной ячейки;

F_{HKL}^2 – структурный множитель;

P_{HKL} – множитель повторяемости;

$K(\theta)$ – угловой множитель;

$W(T, \theta)$ – тепловой множитель;

$A(\mu, \theta)$ – абсорбционный множитель.

а) Структурный множитель F_{HKL}^2 – учитывает расположение атомов типа j в элементарной ячейке, т.е. погасание отдельных отражений (см. 1.9 Индексирование дифрактограмм поликристаллов) или их сложение:

$$F_{HKL}^2 = \left[\sum_j f_j \cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 + \left[\sum_j f_j \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 \quad (12)$$

где x_j, y_j, z_j – координаты атома j в ячейке; f_j – атомный фактор, который является функцией θ и λ . Таблицы значений f для элементов приведены в справочниках (рассчитываются методом Хартри-Фока). На рисунке 11 даны примеры зависимости отношения f/Z от параметра $\sin\theta/\lambda$ для различных химических элементов – от легких (углерод) до тяжелых (вольфрам).

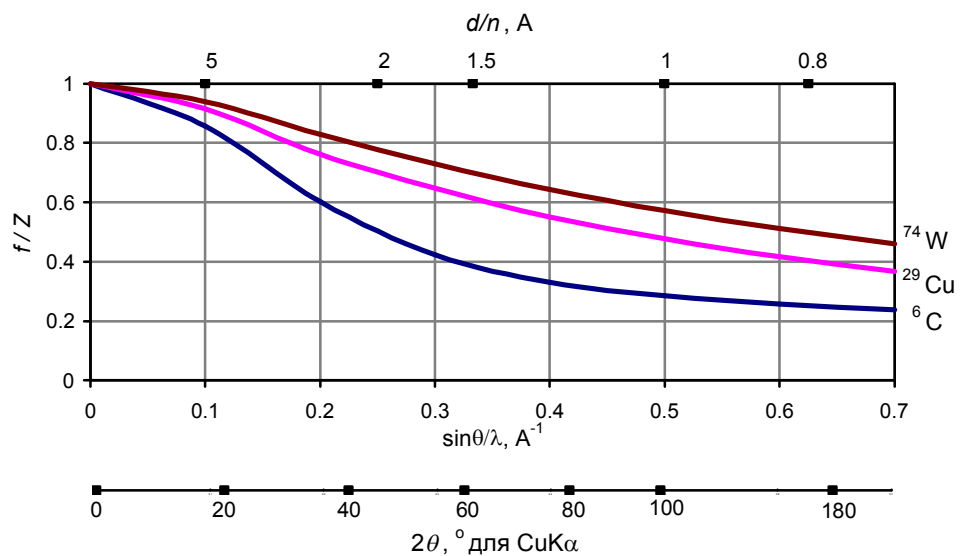


Рисунок 11 – Зависимость отношения f/Z атомного фактора к атомному номеру от параметра $\sin\theta/\lambda$ для C, Cu, W ($Z=6, 29, 74$)

Сверху график дополнен шкалой d/n : в соответствии с уравнением Вульфа-Брэгга (1) $\sin\theta/\lambda=(2d/n)^{-1}$. Снизу добавлена шкала 2θ для распространенного случая Cu-K α излучения ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$). Всегда $f/Z \rightarrow 1$ при $\theta \rightarrow 0$. С увеличением угла 2θ отношение f/Z несколько уменьшается (в большей степени для более легких элементов), но в целом грубо выполняется пропорциональность $f \sim Z$. Представленные зависимости $f(\sin\theta/\lambda)$ получены исходя из допущения, что длина волны излучения λ далека от края поглощения элемента λ^{FP} ($\lambda \ll \lambda^{FP}$). Для уточнения значения атомного фактора вводится поправка на дисперсию, существенная в области $\lambda \approx \lambda^{FP}$. Например, в случае Cu-K α излучения при $\theta=0$ дисперсионная поправка для углерода увеличивает f с 6 до 6,02, для меди уменьшает f с 29 до 27, для вольфрама уменьшает f с 74 до 69.

б) Множитель повторяемости P_{HKL} – суммирует отражения от плоскостей, имеющих одинаковое межплоскостное расстояние и одинаковый структурный множитель. Например, в ромбической сингонии $P=2$ для плоскостей $(H00)$, $(0H0)$ и $(00H)$; $P=4$ для плоскостей $(HK0)$, $(H0K)$ и $(0KH)$; $P=8$ для плоскостей (HKL) .

в) Угловой множитель $K(\theta)$ в случае, когда первичный пучок не поляризован (т.е. не используется монохроматор), имеет вид

$$K(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (13)$$

где числитель $1 + \cos^2 2\theta$ – тот же, что в уравнении (4), учитывает поляризацию при рассеянии; $1/(\sin^2 \theta \cos \theta)$ – множитель Лоренца. Функция $K(\theta)$ имеет минимум при $2\theta = 98^\circ$ и достигает максимальных значений при $2\theta = 0^\circ, 180^\circ$. Из таблицы 2 видно, что по мере уменьшения 2θ от точки минимума около 100° значение $K(\theta)$ растет с ускорением.

Таблица 2 – Угловой множитель интенсивности $K(\theta)$

$2\theta, ^\circ$	$K(\theta)$
10	260
20	63
50	8,7
100	2,7
150	7,2

г) Температурный (тепловой) множитель $W(T, \theta)$ – учитывает разность фаз рассеянных лучей, возникшую вследствие тепловых колебаний атомов. При комнатной температуре интенсивность рефлексов с малыми индексами снижается менее, чем на 10 % (относительно абсолютного нуля 0 К). Если съемка ведется при повышенной температуре, дифракционные линии заметно ослабляются из-за возрастания амплитуды колебаний атомов.

$$W(T, \theta) = \exp\left(-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (14)$$

$$B = 8\pi^2 u^2, \quad (14a)$$

где u – среднеквадратичное тепловое смещение атома из среднего положения. С ростом угла θ температурный множитель W падает.

$$B = \frac{6h^2}{k \cdot m_a \cdot \Theta} \cdot \left(\frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)}{x}\right), \quad (14b)$$

где h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, m_a – масса атома, Θ – характеристическая температура ($\Theta = h\nu_m/k$, где ν_m – максимальная частота тепловых колебаний атомов), $\Phi(x)$ – функция Дебая, $x = \Theta/T$, T – температура, К.

(д) Абсорбционный множитель $A(\mu, \theta)$ – учитывает поглощение падающих и отраженных лучей. В случае толстого образца, т.е. когда его толщина многократно превышает глубину проникновения рентгеновского излучения в образец, как это обычно и бывает при съемке на отражение:

$$A(\mu, \theta) = k_{as}/(2\mu), \quad (15)$$

$$k_{as} = 2\sin\beta/(\sin\alpha + \sin\beta), \quad (15a)$$

где k_{as} – коэффициент асимметрии, α – угол входа, β – угол выхода излучения относительно плоскости поверхности образца, $\beta = 2\theta - \alpha$ – см. рисунок 12.

При асимметричной съемке $\alpha \neq \beta$ и коэффициент асимметрии $k_{as} < 1$ при $\beta < \alpha$ ($2\theta < 2\alpha$), $k_{as} > 1$ при $\beta > \alpha$ ($2\theta > 2\alpha$). Например, для изогнутого детектора дифрактометра «Дифрей» (рисунок 9) при углах установки источника $\alpha = 15^\circ$ и детектора $\beta_0 = 23^\circ$ коэффициент асимметрии составляет:

- $k_{as} = 0,64$ при $\beta_{\min} = 7^\circ$ ($2\theta_{\min} = 23^\circ$);
- $k_{as} = 1$ при $\beta = 15^\circ$ ($2\theta = 30^\circ$);
- $k_{as} = 1,48$ при $\beta_{\max} = 47^\circ$ ($2\theta_{\max} = 63^\circ$).

Ускоряющееся снижение k_{as} при уменьшении 2θ следует учитывать, сравнивая экспериментальные дифрактограммы с дифрактограммами эталонов из баз данных PDF (см. 1.10 Качественный фазовый анализ), поскольку эталонные дифрактограммы сняты при симметричной установке, когда $\alpha = \beta = \theta$ и $k_{as} = 1$. При симметричной съемке толстого образца абсорбционный множитель перестает зависеть от положения рефлекса θ :

$$A(\mu) = 1/(2\mu).$$

Если образец тонкий, т.е. его толщина z сопоставима с глубиной проникновения излучения, то при симметричной съемке

$$A(\mu, \theta) = k_z/(2\mu), \quad (16)$$

$$k_z = 1 - \exp\left(-\frac{2\mu \cdot z}{\sin\theta}\right) \quad (16a)$$

где $k_z < 1$ – множитель, показывающий, насколько интенсивность рефлекса ниже, чем для толстого образца ($k_z = 1$ при $z \rightarrow \infty$). Коэффициент k_z снижается с ростом θ . Эффективная глубина проникновения излучения $z_{\text{эф}}$ рассчитывается из (16a): $z_{\text{эф}} = (\sin\theta/2\mu) [-\ln(1 - k_z)]$.

Принимая $k_z = 0,98$, получим

$$z_{\text{эф}} \approx 4(\sin\theta/2\mu) = 2\sin\theta/\mu \quad (17)$$

Для обычного диапазона съемки $2\theta = 20 \dots 60^\circ$ величина $2\sin\theta$ равна $0,35 \dots 1$, так что глубина проникновения $z_{\text{эф}}$ при этом не превышает $1/\mu$. Значения $1/\mu$ для ряда простых веществ – от легких элементов (углерод) до тяжелых (вольфрам) при съемке на Cu-K α излучении приведены в таблице 3. Таблица 3 показывает, что глубина проникновения Cu-K α излучения составляет для легких элементов (углерод) порядка 1 мм, для тяжелых элементов (Ag, W) – несколько мкм. Для большей части неорганических веществ, простых и соединений, $z_{\text{эф}}$ на Cu-K α составляет десятки мкм.

При асимметричной съемке в выражениях (16a) и (17) вместо параметра $\sin\theta/(2\mu)$ фигурирует $[(1/\sin\alpha) + (1/\sin\beta)]^{-1}\mu^{-1}$.

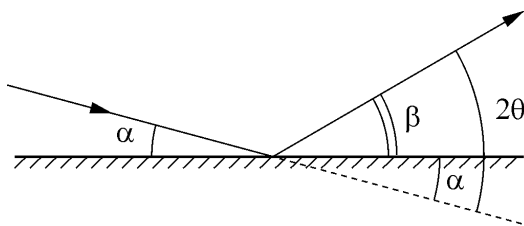


Рисунок 12 – Съемка на отражение

Таблица 3 – Коэффициенты поглощения и глубина проникновения Cu-K α излучения для типичных элементов

Z	Вещество	ρ , г/см ³	μ^* , см ² /г	$\mu = \mu^* \rho$, см ⁻¹	μ^{-1} , мкм
6	C (графит)	2,26	4,51	10,2	980
13	Al	2,70	49,6	133	75
29	Cu	8,96	51,8	464	22
47	Ag	10,5	213	2240	4,5
74	W	19,3	168	3240	3,1

При съемке в камере Дебая образца цилиндрической формы (рисунок 7) абсорбционный множитель A монотонно растет с увеличением θ , т.к. обращенная к пленке поверхность образца все менее экранируется от падающего пучка веществом образца.

Уравнение (11) можно записать в виде

$$\frac{I}{I_0} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot A(\mu, \theta) \quad (18)$$

где $k_1 = r_e^2$, м² – фундаментальная постоянная; $k_2 = \lambda^3 U_0 / (32\pi R^2)$, м³ – коэффициент съемки; $k_3 = [1/V_{\text{я}}]^2 \cdot F_{\text{HKL}}^2 \cdot P_{\text{HKL}} \cdot K(\theta) \cdot W(T)$, м⁻⁶ – коэффициент, определяемый структурой решетки и индексами отражения; $A(\mu, \theta)$, м – абсорбционный множитель. Если образец не монофазный, а состоит из смеси фаз, то уравнение (18) переходит в (19):

$$\frac{I_i}{I_0} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_{3i} \cdot A(\mu, \theta) \cdot v_i \quad (19)$$

где i – номер фазы ($i=1, 2 \dots n$); I_i – интенсивность рефлекса i -ой фазы; v_i – объемная доля i -ой фазы. Используя соотношение

$$x_i \rho = v_i \rho_i, \quad \frac{\text{кг } i}{\text{кг}} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = \frac{\text{м}^3 i}{\text{м}^3} \cdot \frac{\text{кг } i}{\text{м}^3} \quad (20)$$

где x_i – массовая доля фазы i ; v_i – объемная доля фазы i ; ρ_i – плотность фазы i ; ρ – средняя плотность образца, можно перейти от объемных долей к массовым. Учитывая (15), в итоге получим

$$\frac{I_i}{I_0} = k_i \cdot \frac{x_i}{\rho_i \mu^*} \quad (21)$$

где $k_i = k_1 \cdot k_2 \cdot k_{3i} \cdot k_{\text{ас}} / 2$, м⁻¹ – константа рефлекса – фазы – условий съемки; $\mu^* = \mu / \rho$, м²/кг – массовый коэффициент поглощения образца. Последняя величина рассчитывается как

$$\mu^* = \sum x_i \mu_i^* \quad (22)$$

где μ_i^* – массовый коэффициент поглощения фазы i .

1.5.6 Экстинкция – ослабление дифрагированного излучения, выходящего из кристалла, за счет взаимодействия падающего и дифрагированного лучей. Вызвана тем, что дважды отраженная волна, распространяясь в направлении первичной, отстает от нее по фазе на π , так что интенсивность падающей волны в кристалле ослабляется. Увеличение длины пути, пройденного лучами в кристалле, также приводит к увеличению поглощения излучения веществом кристалла и уменьшает интенсивность рефлексов на дифрактограмме. Первичная экстинкция (рисунок 13а) имеет место в идеальных кристаллах – при строгом чередовании параллельных атомных плоскостей во всем объеме образца. Если первичный пучок падает под брэгговским углом (угол, удовлетворяющий уравнению (1)), то отраженные лучи попадают на лежащие выше атомные плоскости,

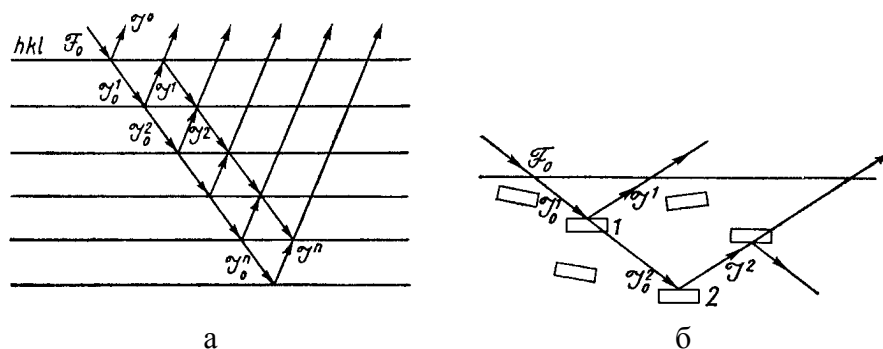


Рисунок 13 – Первичная экстинкция в идеальном кристалле (а) и вторичная экстинкция в идеально мозаичном кристалле (б)

тоже под брэгговским углом и потому испытывают повторное отражение и т.д.: каждый луч, встречающий на своем пути плоскость, частично проходит через нее, частично отражается. Вторичная экстинкция (рисунок 13б) возникает в идеально мозаичных кристаллах, которые состоят из отдельных, малых по размеру (0,1...1 мкм) идеальных блоков, разориентированных друг относительно друга на доли градуса. (Большинство природных и синтетических кристаллов принадлежит к этому типу). В этом случае отражения на пути прямого и дифрагированного пучка имеют место, если блоки кристалла лежат на пути луча под брэгговским углом.

Дополнительный вклад экстинкции в ослабление излучения (см. 1.5.5) может быть учтен путем добавления коэффициента экстинкции ϵ в уравнение (5): $I = I_0 \exp[-(\mu + \epsilon)\ell]$. Экстинкция уменьшается с ростом угла 2θ (проявляется слабее для рефлексов с малыми значениями d/n).

1.6 Размер частиц и кристаллитов. Порошки

Большое значение имеет размер частиц порошка D и размер кристаллитов D_k , составляющих порошок или компактный образец. При исследовании специфических объектов, таких, как покрытия на дисперсных материалах или пленки на подложках, следует принимать во внимание толщину покрытия или пленки h . Прежде всего, согласно (17), безразмерный параметр μD , μh , μD_k представляет собой отношение характерного линейного размера объекта – D , h или D_k – к эффективной глубине проникновения излучения $z_{эф}$, которую еще называют глубиной анализа. Следует учитывать, что величина $z_{эф}$, рассчитанная по простому поглощению, дает максимально возможную глубину проникновения излучения, поскольку экстинкция дополнительно ослабляет излучение, если только образец не измельчен до частиц размером порядка 1 мкм. Таким образом, если μD , μh , $\mu D_k \approx 1$, то отснятая дифрактограмма будет характеризовать монослой частиц (зерен, кристаллитов) или поверхностный слой толщиной h .

С другой стороны, размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) влияет на характер рефлексов, ширину дифракционных линий. В случае очень крупных кристаллитов – размером в сотни мкм – в пучок падающего излучения будет попадать небольшое число кристаллов, в результате чего даже при вращении образца не будет достигаться случайная, в среднем, ориентация кристаллов, и конус дифрагированного излучения (рисунок 7) начнет распадаться на отдельные пятна (рисунок 5). На дифрактограмме это выглядит как искажение формы пика, его расщепление и уширение, смещение максимума. На дифрактометре «Дифрей» удастся получать дифрактограммы частиц-кристаллов (например, алмаза) размером до 300-500 мкм при площади облучения образца порядка 10 мм^2 (при асимметричной съемке с небольшим углом падения $\alpha \approx 15^\circ$ это достигается при минимальной ширине вертикальной и горизонтальной щелей источника 0,25 мм).

Размер кристаллитов около 0,2...10 мкм считается оптимальным для качественного и количественного рентгенофазового анализа, т.к. ширина пиков в дифракционном спектре при этих размерах минимальная, т.е. наблюдаются четкие острые пики.

Кристаллиты размером 10...100 мкм классифицируются как крупные. При съемке образцов с крупными кристаллитами особенно следует учитывать возможные эффекты неоднородности образца в анализируемом масштабе, экстинкции, текстуры.

Кристаллиты размером 5...200 нм (0,005...0,2 мкм) считаются мелкими. В этом диапазоне, измерив физическое уширение дифракционных линий, можно определить размер кристаллитов по уравнению Селякова-Шерера (51).

При размерах кристаллитов, частиц менее 2-5 нм эффекты искажения объемной кристаллической структуры, вследствие аморфизации вещества или образования наночастиц, настолько сильны, что дифракционный спектр становится качественно иным, пики расплываются в гало (рисунок 19). Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) аморфных фаз составляет около 1 нм.

В зависимости от размеров частиц **порошки** условно подразделяют на ультрадисперсные (<100 нм), высокодисперсные (0,1-10 мкм), мелкие (10-40 мкм), средние (40-200 мкм), крупные (0,2-1 мм) [13]. Порошки являются в той или иной степени полидисперсными, т.е. характеризуются распределением частиц по размеру. Гранулометрический состав порошка – содержание частиц во фракциях, выражается в массовых долях или долях числа частиц. Фракция – частицы порошка, размер которых попадает в определенный выделенный диапазон. Для порошков промышленных марок, например, алмазных, употребляют обозначение размера частиц по основной фракции, при этом даются численные значения верхней и нижней границы размера частиц в микрометрах, разделенные дробью. (Например, 250/160 обозначает размер частиц преимущественно от 160 до 250 мкм). В различных отраслях приняты свои классификации по размеру частиц порошков. Так, по ГОСТ 9206-80 алмазные порошки подразделяют на шлифпорошки (зернистость от 50/40 до 2500/1600), микропорошки (зернистость от 1/0 до 60/40), субмикропорошки (зернистость от 0,1/0 до 1/0,5). 40 (20) мкм – нижний предел размеров частиц порошков при их разделении на фракции путем рассева на ситах. Размер ячеек сит для отсева от 40 мкм определен в ГОСТ 6613-86 “Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками”. Международный стандарт ISO 3310-1 предусматривает размер ячеек сит от 20 мкм. В американских и британских стандартах размер сит указывают в мешах (число отверстий на одном линейном дюйме, диаметр проволоки равен размеру отверстия). Разделение порошков с размером частиц менее 40 мкм проводят в воздушных сепараторах, циклонах, в которых твердые частицы осаждаются из несущего газового потока под действием силы тяжести или центробежной силы. Гранулометрический состав порошков определяют методами оптической и электронной микроскопии, путем отсева на ситах, седиментационным анализом и пр. Средний размер частиц порошка D , мкм может быть оценен по величине его удельной поверхности s_m , м²/г:

$$D = \frac{6}{\rho \cdot s_m \cdot \varphi} \quad (23)$$

где ρ , г/см³ – плотность материала; φ – фактор формы частиц. Обычно форма частиц порошков близка к округлой и $\varphi \approx 0,7$.

Получают порошки физико-химическими методами (осаждение из газовой фазы, осаждение из раствора, плазменное распыление, ультразвуковое дробление и др.) или механическим измельчением материалов (размол в мельницах различных конструкций). В лабораторной практике порошки измельчают вручную в фарфоровых или агатовых ступках.

Оптимальный размер частиц порошков для рентгенофазового анализа, так же, как и оптимальный размер кристаллитов, не превышает 40 мкм, т.е. наиболее подходящими являются мелко- и высокодисперсные порошки.

1.7 Кристаллохимия

Твердые вещества существуют в *кристаллическом* или *аморфном* состоянии. В аморфных твердых телах имеется только *ближний порядок* – упорядоченность частиц (атомов, ионов, молекул) в масштабе, сравнимом с расстояниями между этими частицами. *Дальний порядок* означает, что масштаб упорядоченности расположения частиц в идеале неограничен. На рисунке 14 изображена сетка из атомов двух типов (светлые и темные точки), образующих структуры дальнего (а) и ближнего (б) порядка. Ближний порядок в некоторой степени существует также в жидкости, но при наличии быстрого обмена местами между соседними частицами. В газе нет ни дальнего, ни ближнего порядка.

Монокристаллы (кристаллы) – твердые тела природного или искусственного происхождения, в идеале имеющие форму выпуклых многогранников с плоскими гранями и прямолинейными ребрами. Внешняя форма (габитус) правильного симметричного многогранника может быть нарушена из-за неравновесных условий образования (роста) кристалла или в результате его обработки. Кроме того, для монокристаллов, как правило, характерно мозаичное строение: они состоят из блоков размером от микрометров до сантиметров, слабо разориентированных друг относительно друга (обычно на величину порядка угловых минут).

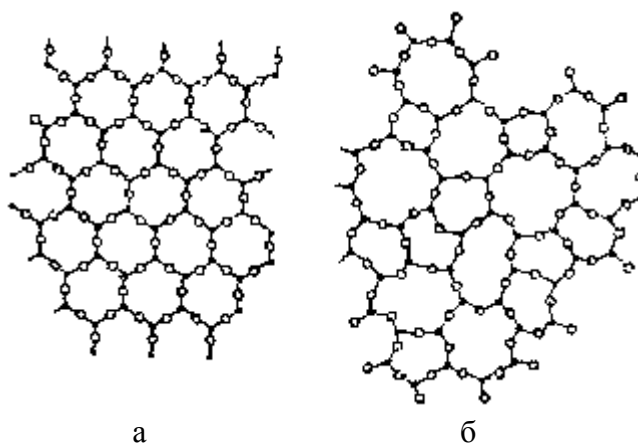


Рисунок 14 – Дальний и ближний порядок в кристалле (а), ближний порядок в аморфном теле (б)

Большинство твердых материалов является поликристаллическими.

Поликристаллы состоят из множества мелких зерен (кристаллитов), не имеющих выраженной огранки. Диапазон возможных размеров кристаллитов 1 мкм ... 1 мм или шире. Обычно зерна ориентированы хаотически, и их размеры малы по сравнению с размером самого поликристалла. В этом случае поликристаллы не проявляют анизотропии свойств, присущей монокристаллам того же вещества. Если же имеется преимущественная ориентации зерен в поликристалле – *текстура*, – то это приводит к анизотропии свойств материала.

Твердые материалы в дисперсном состоянии существуют в виде порошков (см. 1.6 Размер частиц и кристаллитов. Порошки). Порошок – масса частиц размером до ~1 мм, находящихся во взаимном контакте, но не связанных между собой. Отдельные частицы дисперсных материалов могут быть кристаллами, могут иметь поликристаллическую структуру, а также состоять из агрегатов.

Всем реальным кристаллам присущи в том или ином количестве *дефекты* – отклонения от идеальной структуры. Дефекты подразделяют на

- точечные (примесные атомы внедрения или замещения, вакансии);
- линейные (дислокации);
- двумерные (границы зерен и блоков, плоскости двойникования, сама поверхность кристалла);
- объемные (поры, включения, сростки).

По типу химической связи между частицами (ковалентная, ионная, металлическая, ван-дер-ваальсова) и соответственно по типу этих частиц (атомы, ионы, молекулы) кристаллы подразделяют на четыре основных группы:

- ковалентные,
- ионные,
- металлические,
- молекулярные.

В кристаллах первых трех типов с сильной химической связью равновесное расстояние между частицами составляет 1,5...2,5 Å, в молекулярных кристаллах со слабой связью – около 3...4 Å. В некоторых кристаллах (например, льда) присутствует водородная связь, которую относят к слабой. Представление о характерном размере элементарных ячеек кристаллов дает таблица 4 (понятие элементарной ячейки и решетки – см. раздел 1.8 Симметрия кристаллов).

В геометрической модели кристалла атомы представляют как несжимаемые шары, обладающие эффективными радиусами (ковалентные, ионные радиусы), так что межатомное расстояние равно сумме радиусов. Для кристаллов с сильной химической связью плотность упаковки частиц наименьшая для ковалентных кристаллов из-за направленности ковалентной связи; ионные и особенно металлические кристаллы вследствие ненаправленности химических связей характеризуются наибольшей плотностью упаковки частиц и высокими координационными числами. Молекулярные кристаллы – рыхлые структуры с малыми координационными числами. За редкими исключениями неорганические вещества образуют ковалентные, ионные и металлические кристаллы, тогда как органические вещества – молекулярные. (Газообразные при нормальных условиях неорганические вещества, такие, как H₂, N₂, HCl, CO, Ar, кристаллизующиеся при низких температурах; некоторые гидраты, например, MgSO₄·4H₂O, дают молекулярные кристаллы).

По однородности распределения атомов в кристалле, т.е. по наличию и виду ориентированных в пространстве группировок атомов различают структуры следующих геометрических характеров (мотивов):

- координационный,
- каркасный,
- слоистый,
- цепочечный,
- островной.

Таблица 4 – Масштабы элементарных ячеек кристаллов

Вещества	Размер элементарной ячейки, Å	Число атомов в ячейке
простые вещества, химические соединения простой стехиометрии	≈3-8	≤10
сложные неорганические соединения, молекулярные кристаллы	≈5-25	≤10 ²
сложные органические соединения	≈20-50	≤10 ³

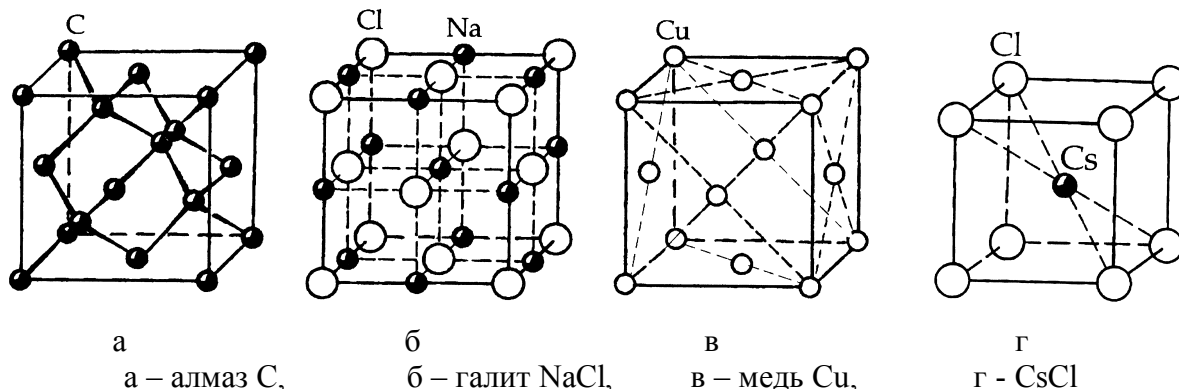


Рисунок 15 – Координационные структуры, описываемые кубической решеткой: а, б, в – гранецентрированная; г - примитивная

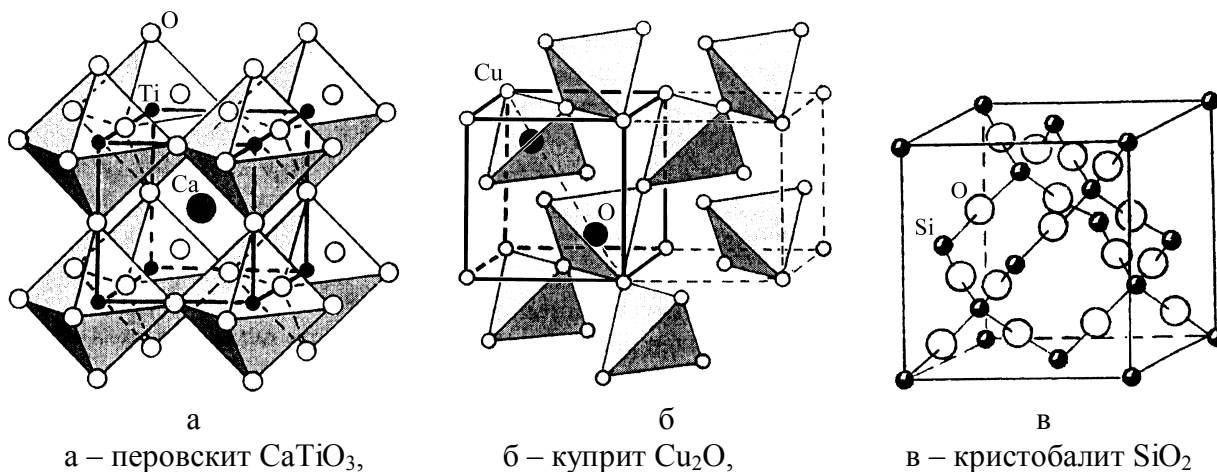


Рисунок 16 – Каркасные структуры

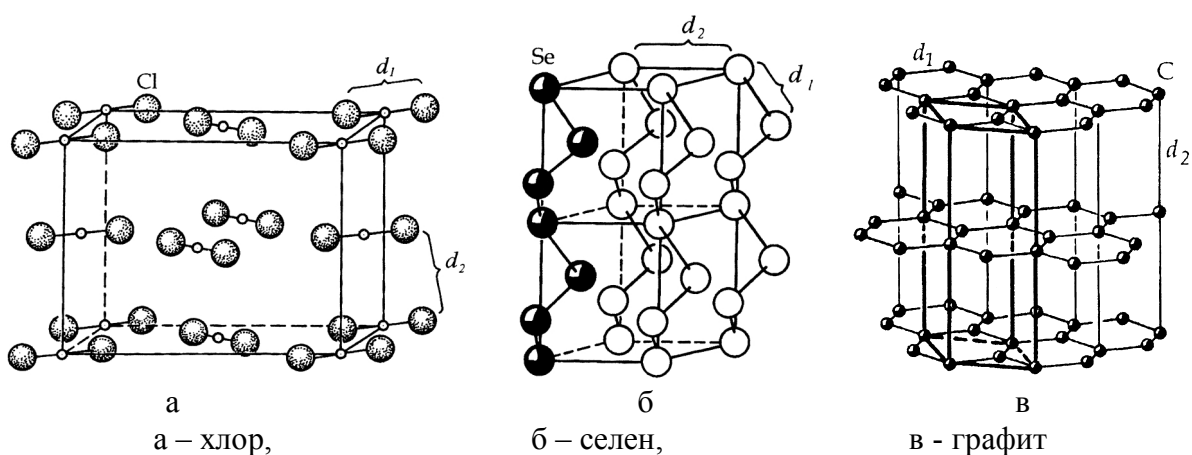


Рисунок 17 – Островная (а), цепочечная (б) и слоистая (в) кристаллические структуры

Если в кристалле реализуется единственный тип связи, то атомы распределены достаточно равномерно, такая структура называется координационной. В противном случае, при наличии разнотипных химических связей, образуются группировки из более сильно связанных атомов – межатомные расстояния в пределах этих групп заметно

меньше расстояний до атомов близлежащих групп. Примеры представлены на рисунках 15-17.

а) Координационные структуры

- алмаза (ковалентная связь, длина связи С-С 1,54 Å), решетка кубическая гранецентрированная, структурный тип алмаза (А4);
- меди (металлическая связь), структурный тип меди (А1);
- NaCl (ионная связь, ионный радиус Na⁺ 1,02 Å, ионный радиус Cl⁻ 1,81 Å), структурный тип NaCl (В1);
- CsCl (ионная связь), структурный тип CsCl (В2).

б) Каркасные структуры

- перовскита CaTiO₃ (ковалентно связанный каркас из атомов Ti и O, в пустотах между титанкислородными октаэдрами находятся ионы Ca²⁺), решетка примитивная, структурный тип перовскита (Е2₁);
- куприта Cu₂O (два несвязанных каркаса образуют тетраэдры из атомов Cu вокруг атомов O), структурный тип куприта (С3);
- кристобалита SiO₂ (каркас образуют кремнекислородные тетраэдры [SiO₄]); структурный тип кристобалита (С9).

в) Островная структура хлора ($d_1=1,98 \text{ \AA}$ – межатомное расстояние в молекуле Cl₂, ковалентная связь; $d_2=3,56 \text{ \AA}$ – минимальное расстояние между молекулами, ван-дер-ваальсова связь), решетка ромбическая, структурный тип А14.

г) Цепочечная структура селена ($d_1=2,32 \text{ \AA}$ – расстояние между атомами Se внутри цепи, ковалентная связь; $d_2=3,46 \text{ \AA}$ – расстояние между цепями, ван-дер-ваальсова связь), решетка гексагональная, структурный тип селена (А8).

д) Слоистая структура графита ($d_1=1,42 \text{ \AA}$ – между атомами углерода в слое, связь ковалентно-металлического характера; $d_2=3,29 \text{ \AA}$ – межслоевое расстояние, ван-дер-ваальсова связь), решетка гексагональная, структурный тип графита (А9).

Ближний порядок характеризуется координационным числом и координационным многогранником. *Координационное число* данного атома – число ближайших соседних атомов. Если эти соседние атомы выделить в пространстве, соединив их ребрами и плоскими гранями, то получится *координационный многогранник* (полиэдр). Атом, для которого строится координационный многогранник, находится в его центре. На рисунке 15а, б изображены координационные полиэдры атомов титана – октаэдр (рис. а) и атомов кислорода – тетраэдр (рис.б).

При анализе степени заполнения элементарной ячейки атомами последние рассматривают как касающиеся друг друга шары. *Плотность упаковки* рассчитывают как долю заполненного объема ячейки. Данные для упаковок из одинаковых атомов представлены в таблице 5. Координационное число растет с увеличением плотности упаковки. Максимум плотности упаковки достигается в случаях гексагональной плотнейшей упаковки (гпу) и гранецентрированной кубической (гцк). Плотные упаковки (P=0,68-0,74) типичны для металлов; наименее плотные – для полупроводников.

Таблица 5 – Плотности упаковок

Решетка, упаковка	Структурн. тип	Координац. число	Плотность упаковки P	Вещества
кубическая P*	алмаза	4	0,34	C(алмаз), Si, Ge, α-Sn
		6	0,52	α-Po
кубическая I (оцк)*	вольфрама	8	0,68	α-Fe, Cr, Mo, W, V, Nb
кубическая F (гцк)*	меди	12	0,74	Cu, γ-Fe, Ni, Al, Ag, Pb
гексагональная плотная (гпу)	магния	12	0,74	Mg, Be, Zn, Cd, Ti, Co

*атомы в каждом узле решетки

Поскольку подразделение кристаллических структур по сингониям и типам кристаллических решеток (см. 1.8 Симметрия кристаллов) является самым общим, то проводят дальнейшую более детальную классификацию, выделяя структурные типы. *Структурный тип* – ряд кристаллов одной стехиометрической формулы с одинаковой пространственной группой симметрии и с одинаковыми координационными числами соответствующих атомов, различающихся атомным составом и размерами элементарных ячеек. Принадлежность к одному структурному типу – изотипия – является выражением подобия кристаллических структур. Структурный тип получает название по наиболее известному веществу данного типа, обычно используют минералогические названия веществ (например, структурные типы меди, алмаза, графита, галита NaCl, вюрцита ZnS, сфалерита ZnS, шпинели $MgAl_2O_4$ и т.п.). Обозначают структурный тип по немецкой классификации (см. таблицу 6) или символом Пирсона (последний включает три компонента: символ сингонии, символ типа решетки и число атомов в ячейке).

Таблица 6 – Структурные типы кристаллов

Группа*	Вещества	Стехиометрия, геометрический характер	Примеры
A	простые		W, Mg
B	бинарные соединения	AB	NaCl, CsCl
C		AB_2	CaF ₂ , TiO ₂
D		A_nB_m	α -Al ₂ O ₃ , Cu ₅ Zn ₈
E	соединения из трех и более элементов	без выраженных атомных группировок	CaTiO ₃ , CuFeS
F		с группировками из двух или трех атомов	NaNO ₂ , KCNS
G		с группировками из четырех атомов	CaCO ₃ , NaClO ₃
H		с группировками из пяти атомов	MgAl ₂ O ₄ , CaWO ₄
L	сплавы		амальгамы
M	твердые растворы		NaCl /AgCl
S	силикаты		Al ₂ SiO ₅

*типы в пределах групп обозначают номерами

Классификация по структурным типам эффективна при рассмотрении кристаллов неорганических веществ. В случае органических кристаллов число структурных типов увеличивается настолько, что их использование теряет смысл. Поэтому молекулярные кристаллы описывают в рамках более общего подразделения на структурные классы. *Структурный класс* характеризуется пространственной группой симметрии и симметрией позиций, занимаемых молекулами, без детализации структуры молекул.

Изоструктурность – более частный случай подобия кристаллов, чем изотипия. Соответствующие атомы в различных изоструктурных кристаллах занимают в элементарных ячейках точно те же позиции (имеют одинаковые координаты). При этом кристаллы могут сильно различаться по элементному составу и химическим свойствам. Например, изоструктурный ряд с плотнейшей кубической упаковкой образуют NaCl, периклаз MgO, KF, TiN.

Изоморфизм – частный случай изоструктурности, когда вещества имеют один тип химической связи, так что могут образовывать смешанные кристаллы, т.е. твердые растворы замещения (например, $NH_4H_2PO_4$, KH_2PO_4 , KH_2AsO_4).

Морфотропия – скачкообразное изменение кристаллической структуры в ряду однотипных по стехиометрии веществ. Например, для хлоридов щелочных металлов от лития до рубидия сохраняется один структурный тип кристалла – NaCl (B1), но дальнейшее увеличение радиуса катиона приводит к образованию иной структуры – типа CsCl (B2):

Соединение	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Радиус катиона, Å	0,76	1,02	1,38	1,52	1,72
Структурный тип, координационное число катиона	NaCl 6				CsCl 8

Полиморфизм – существование веществ одного состава с различной кристаллической структурой (например, для углерода – графит, алмаз; у кремнезема SiO₂ – кварц, кристобалит, тридимит и т.п.).

Полиэтизм – более слабые, чем при полиморфизме, различия, когда структурные модификации одного и того же вещества отличаются только упаковкой слоев атомов (порядок их чередования и поворота). Например, известны десятки политипов гексагонального карбида кремния α -SiC (2H, 4H, 6H, 15R и др.) с параметром элементарной ячейки в плоскости слоя $a=3,078$ Å, при этом параметр ячейки c всегда кратен межслоевому расстоянию 2,518 Å. В отличие от полиморфных модификаций, границы образования (температура, давление) политипов размыты, и обычно образуется смесь политипов, а физические свойства политипов совпадают или очень близки. Так, для α -SiC все политипы имеют плотность 3,22 г/см³, а различаются преимущественно шириной запрещенной зоны $E_g=2,7...3,3$ эВ.

1.8 Симметрия кристаллов

Дальний порядок означает периодичность в структуре кристаллов: эти тела состоят из атомов, которые при параллельном переносе (трансляции) в трехмерном пространстве попадают в те же положения, что и другие аналогичные атомы. Узлы решетки – точки, которые совпадают при трансляциях. Решетка кристалла – это совокупность узлов в идеальном бесконечном кристалле. Положение атомов может не совпадать с положением узлов (реализуются случаи, когда в узлах находятся все атомы, часть атомов, или ни одного атома). Элементарная ячейка в случае примитивной решетки – это параллелепипед минимального размера с вершинами в узлах решетки, при смещении которого на целое число сторон ячейки образуется вся бесконечная пространственная решетка. Решетка идеального кристалла полностью характеризуется элементарной ячейкой, но разбить решетку на ячейки можно по-разному, т.е. одной решетке может соответствовать множество элементарных ячеек. Для однозначности при выделении элементарной ячейки стремятся обеспечить по возможности максимум симметрии элементарной ячейки (как у кристалла в целом), совпадение ребер ячейки с трансляциями, максимальное число правильных частей ячейки (прямые или равные углы, ребра равной длины), минимум объема ячейки.

По форме элементарной ячейки все решетки подразделяются на *сингонии* – см. рисунок 17а, б и таблицу 7. Элементарные ячейки описываются тройкой векторов \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} , лежащих на осях координат X, Y, Z (рисунок 17а, в); гексагональная сингония может быть также описана базисом из четырех векторов в четырехосной системе координат (рисунок 17б). Вектора \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} представляют собой трансляции, оканчивающиеся в вершинах элементарных ячеек. Три вектора \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} или, в скалярном представлении, линейные размеры a , b , c и угловые размеры α , β , γ называют *параметрами* ячейки. В ряде случаев имеются также вектора трансляций, которые, исходя из начала координат, оканчиваются не в вершинах, а в центре ячейки или её грани. Решетки с узлами только в вершинах ячейки называются *примитивными* (P); с узлом также в центре ячейки – *объемно-центрированными* (I). *Гранецентрированные* элементарные ячейки имеют дополнительные узлы на гранях: если на всех гранях, то обозначаются F; если на одной грани – то имеют обозначение C (или A, B – по грани параллелепипеда, на которой

находится дополнительный узел). Сочетание формы ячейки с характером центровки определяет *тип решетки*, всего их существует 14 (решетки Бравэ) - см. рисунок 18, на котором в виде шаров изображены узлы.

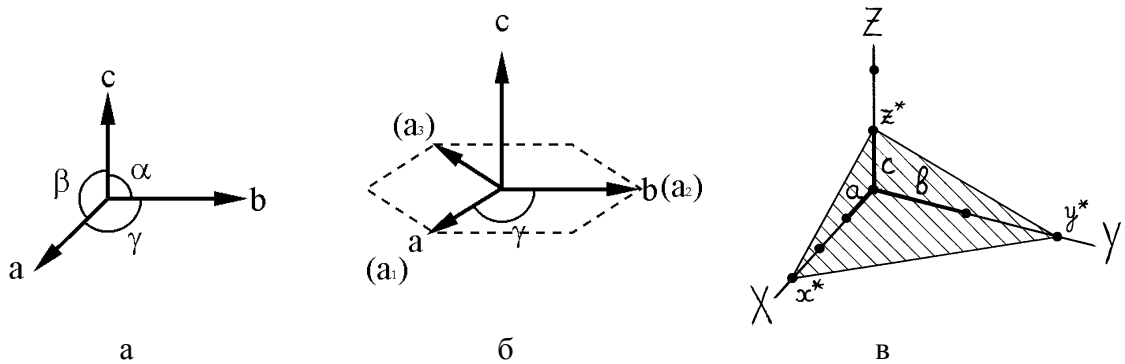


Рисунок 17 – Система координат элементарной ячейки (а, б).
Определение индексов Миллера плоскости (в)

Таблица 7 – Элементарные ячейки (решетки)

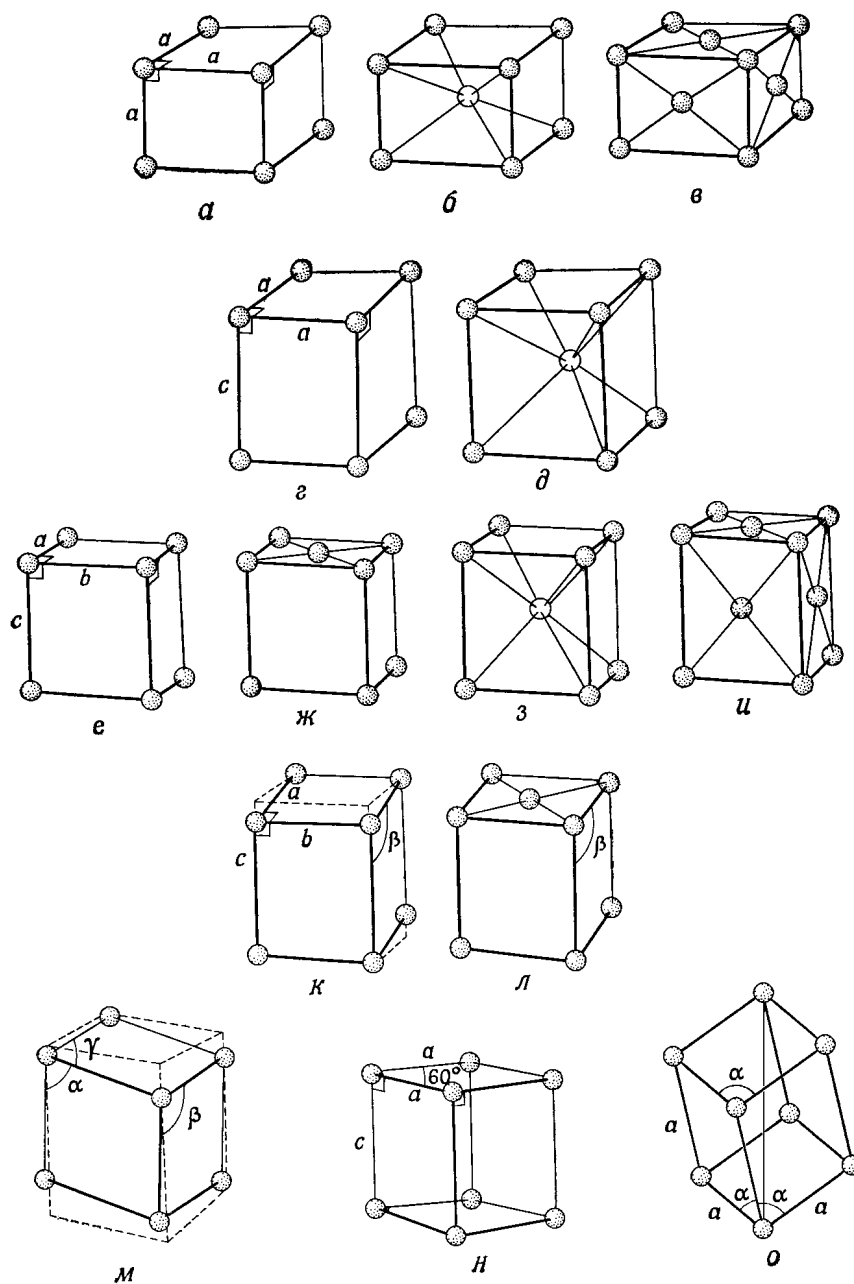
Сингония	Параметры ячейки			Центрированность
	стороны	углы	объем	
кубическая	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a^3	P, F, I
тетрагональная	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a^2c	P, I
(орто)ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	abc	P, C (A, B), F, I
гексагональная* тригональная*	$a=b \neq c$	$\beta=\alpha=90^\circ, \gamma=120^\circ$	$(\sqrt{3}/2)a^2c$	P
ромбоэдрическая*	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	$a^3 \sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}$	P
моноклинная триклинная	$a \neq b \neq c$ $a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$abc \sin\beta$ #	P, B (C) P

* одна и та же решетка может быть описана как гексагональная, тригональная либо ромбоэдрическая

$$\# abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Таблица 8 – Семь сингоний и 32 класса точечных групп элементарных ячеек (семь систем и 32 класса кристаллов)

Категория	Сингония (система)	Класс	
		обозначение Шенфлиса	обозначение Германа-Могена
Низшая	Триклинная	C_1, C_i	$1, \bar{1}$
	Моноклинная	C_s, C_2, C_{2h}	$m, 2, 2/m$
	Ромбическая	C_{2v}, D_2, D_{2h}	$2mm, 222, mmm$
Средняя	Ромбоэдрическая	$C_3, C_{3v}, D_3, D_{3d}, S_6$	$3, 3m, 32, \bar{3}m, \bar{3}$
	Тетрагональная	$C_4, C_{4v}, C_{4h}, D_{2d}, D_4, D_{4h}, S_4$	$4, 4mm, 4/m, 422, \bar{4}2m, 4/mmm, \bar{4}$
	Гексагональная	$C_6, C_{6v}, C_{6h}, C_{3h}, D_{3h}, D_6, D_{6h}$	$6, 6mm, 6/m, \bar{6}, \bar{6}2m, 622, 6/mmm$
Высшая	Кубическая	T, T_d, T_h, O, O_h	$23, \bar{4}3m, m\bar{3}, 432, m\bar{3}m$



а – кубическая P, б – кубическая I, в – кубическая F;
 г – тетрагональная P, д – тетрагональная I;
 е – ромбическая P, ж – ромбическая C, з – ромбическая I, и – ромбическая F;
 к – моноклинная P, л – моноклинная C;
 м – триклинная; н – гексагональная, о – ромбоэдрическая.
 Рисунок 18 – Типы элементарных ячеек (четырнадцать решеток Бравэ)

Элементарные ячейки, как и молекулы, описываются следующими основными элементами (операциями) симметрии: ось симметрии n -го порядка C_n (совпадение при вращении вокруг оси на угол $360^\circ/n$), плоскость симметрии σ , инверсия относительно центра симметрии i . Совокупность этих элементов образует точечную группу. Требование сплошного, без пропусков, заполнения пространства элементарными ячейками накладывает дополнительные ограничения (например, невозможны, в отличие от молекул,

оси C_5). Всего существует 32 класса точечных групп элементарных ячеек (таблица 8). Для обозначения элементов симметрии используются две системы символов: система Шенфлиса и система Германа-Могена (международная). Система обозначений Шенфлиса используется также для описания симметрии отдельных молекул, система Германа-Могена – только для кристаллов. В системе Германа-Могена число n обозначает ось симметрии n -го порядка. Черта над n – комбинация оси с инверсией. Буква m – плоскость симметрии. Косая черта / показывает, что плоскость симметрии перпендикулярна оси симметрии.

Расположение элементарных ячеек в пространстве (в решетке) подчиняется следующим операциям трансляционной симметрии: простая трансляция, винтовая ось (трансляция + скручивание на угол $360^\circ/n$), плоскость скольжения (трансляция + отражение в плоскости, проходящей через ось трансляции). Набор этих элементов симметрии образует пространственную группу. Принципиально возможны 230 пространственных групп кристаллов. Распределение кристаллов по пространственным группам неравномерно, для некоторых групп не найдено представляющих их кристаллов.

Для монокристаллов – тел макроразмеров – внешняя форма, т.е. огранка (морфология) также характеризуется операциями симметрии C_n , σ , i , образующими точечную группу. Соответственно по морфологии кристаллы также подразделяются на 7 систем и 32 класса (таблица 8). Одна и та же кристаллическая структура в ряде случаев может быть разбита на элементарные ячейки различных типов (например, возможны альтернативные представления в виде гексагональной, ромбоэдрической или тригональной ячеек). Соответственно точечные группы элементарной ячейки и внешней формы кристалла могут различаться (несовпадение сингонии с кристаллической системой). Система и класс кристалла определяют ряд макроскопических физических свойств (оптическая активность и т.п.) в смысле наличия или отсутствия анизотропии. Так, кубические кристаллы изотропны в отношении прохождения света, электро- и теплопроводности, теплового расширения, но анизотропны в отношении упругих, пьезоэлектрических, электрооптических свойств.

Как правило, чем проще химическая формула вещества, тем выше симметрия его кристалла. Например, кубической решеткой обладают металлы, галогениды щелочных металлов, тогда как органические молекулярные кристаллы почти всегда относятся к низшим сингониям.

1.9 Индексирование дифрактограмм поликристаллов. Расчет параметров элементарной ячейки

В кристаллографии для плоскостей, проходящих через узлы решетки, принято обозначение hkl – индексы Миллера (см. рисунок 17в). Берутся обратные величины координат x^* , y^* , z^* точек пересечения плоскости с осями X , Y и Z (в единицах отрезков a , b , c); затем три полученных числа – в общем случае дроби – путем умножения на один множитель m приводятся к целым числам: $h=m(x^*/a)^{-1}$, $k=m(y^*/b)^{-1}$, $l=m(z^*/c)^{-1}$. Например, для изображенной на рисунке 17в плоскости имеем: $x^*/a=3$, $y^*/b=2$, $z^*/c=1$; обратные величины составляют $1/3$, $1/2$ и 1 ; умножая на 6, получим индексы Миллера $h=2$, $k=3$, $l=6$. При параллельности кристаллографической плоскости данной оси (пересечение в бесконечности) соответствующий индекс h , k или l равен нулю. Отрицательные индексы записываются с чертой над числом. При рассмотрении дифракции все равноотстоящие друг от друга плоскости эквивалентны, так что (hkl) обозначает семейство плоскостей с межплоскостным расстоянием d_{hkl} . Числа, образующие индексы hkl , не могут иметь общего делителя. Индексы Миллера применимы во всех сингониях (не только при ортогональных осях элементарных ячеек). С увеличением индексов межплоскостное расстояние уменьшается. В кубической сингонии

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (24)$$

где a – параметр (линейный размер) ячейки.

Отражение n -го порядка от плоскости (hkl) дает рефлекс, обозначаемый (HKL) , при этом $H=nh$, $K=nk$, $L=nl$, т.е. индекс линии дифрактограммы получается умножением индекса плоскости на порядок отражения. Например, линия (200) – это отражение второго порядка от плоскостей (100) ; (420) – рефлекс второго порядка от плоскостей (210) и т.п. При этом формула (1) Вульфа-Брэгга принимает вид:

$$\sin\theta = \lambda / (2d_{HKL}) \quad (25)$$

где $d_{HKL} = d_{hkl}/n$, HKL – индексы интерференции (индексы Лауэ).

Примечание. Следует отметить ряд упрощений, к которым прибегают при рассмотрении кристаллической структуры и дифракции.

а) Для краткости часто говорят об отражении от кристаллографических плоскостей (hkl) , задаваемых координатами узлов решетки; хотя реально отражение идет не от узлов решетки, а от атомов, находящихся в этих плоскостях (в общем случае в узловых плоскостях находятся центры масс групп атомов).

б) Рассеяние рентгеновского излучения происходит не на атомах как таковых, а на электронах.

в) Представление о дискретности кристаллической решетки является идеализацией. В действительности как материальные точки можно рассматривать только ядра атомов, а электронные оболочки атомов в кристалле перекрываются, образуя непрерывное периодическое распределение заряда.

г) Атомы не неподвижны, а колеблются около положений равновесия.

Чем выше симметрия кристалла, тем меньше линий на его дифрактограмме. Это вызвано тем, что для непримитивных решеток (объемно- и гранецентрированных) имеются отражения, которые взаимно гасят друг друга, т.к. волны, отраженные от некоторых пар атомных плоскостей (hkl) , приобретают разность фаз, кратную π . Если на этих плоскостях расположены атомы одного элемента, с равной рассеивающей способностью, то рефлекс гасится полностью. (Если атомы различной рассеивающей способности, то интенсивность дифракционной линии уменьшится, но не до нуля). Например, для простых веществ, состоящих из одинаковых атомов, имеющих кубические решетки, выполняются следующие закономерности. Из уравнений (24), (25) следует так называемая квадратичная форма

$$\sin^2\theta = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 (H^2 + K^2 + L^2) \quad \text{или} \quad \frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2} \quad (26)$$

где H, K, L – целые неотрицательные числа (исключая $H=K=L=0$). Комбинация уравнения (26) с правилами погасания дает следующие результаты.

а) Примитивная ячейка (P). Наблюдаются все рефлексы (HKL) :

(HKL)	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)	(220)	(300)	(221)	(310)	...
$H^2+K^2+L^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	9	10	...

Характерно, что в ряд $H^2+K^2+L^2$ не входят числа 7, 15, 23 и т.д., которые не могут быть разложены на сумму квадратов трех чисел.

б) ОЦК (I). Гасятся отражения, для которых $H+K+L$ нечетное число:

(HKL)	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)	(222)	(321)	(400)	(411)	(330)	...
$H^2+K^2+L^2$	2	4	6	8	10	12	14	16	18	18	...

в) ГЦК (F). Запрещены линии, для которых H, K, L – числа разной четности:

(HKL)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(420)	(422)	(333)	...
$H^2+K^2+L^2$	3	4	8	11	12	16	19	20	24	27	...

г) Кубическая типа алмаза. Запрещены линии, для которых H, K, L – числа разной четности, а также линии с четными индексами, сумма которых не делится на четыре:

(HKL)	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	(422)	(333)	(511)	(440)	(531)	...
$H^2+K^2+L^2$	3	8	11	16	19	24	27	27	32	35	...

Таким образом, из взаимного расположения линий на шкале $\sin^2\theta$ (или $1/d_{HKL}^2$) легко определить тип кубической решетки. Положение линий рассчитывают относительно первой линии (с минимальным углом θ_1):

$$Q_i = \sin^2\theta_i / \sin^2\theta_1 = (d_{HKL})_1 / (d_{HKL})_i \quad (27)$$

где i – порядковый номер линии. Из (26) следует, что

$$Q_i = (H_i^2 + K_i^2 + L_i^2) / (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) \quad (28)$$

В таблице 9 представлены значения Q_i для индирования рефлексов веществ с кубическими решетками. Примитивная ячейка среди чистых металлов встречается, как исключение, только у полония.

Таблица 9 – Ряд Q для кубических решеток

Ячейка или структура	Q_i
примитивная (P)	1 2 3 4 5 6 8 9 10 11
оцк (I)	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
гцк (F)	1 1,33 2,66 3,67 4 5,33 6,33 6,67 8 9
типа алмаза	1 2,66 3,67 5,33 6,38 8 9 10,67 11,67 13,33

Индирование – определение индексов (HKL) каждой линии дифрактограммы и типа решетки. Индирование может применяться для выявления примесей в образце (путем выделения рефлексов, которые не относятся к основному веществу).

С понижением симметрии кристалла количество линий на дифрактограмме поликристалла резко возрастает, соответственно усложняется индирование. Аналитическим путем простого расчета индирование может быть проведено только для кубических решеток – см. (24)-(26). Для сингоний средней симметрии квадратичные формы имеют вид:

$$\text{Тетрагональная} \quad \frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (29)$$

$$\text{Ромбическая} \quad \frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (30)$$

$$\text{Гексагональная} \quad \frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{4}{3} \frac{(H^2 + HK + K^2)}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (31)$$

После индирования можно рассчитать параметры ячейки. Как видно из квадратичных форм, определить параметр кубической решетки можно по единственному рефлексу, тогда как в случаях остальных сингоний требуется больше линий. Погрешность определения межплоскостных расстояний по уравнению Вульфа-Брэгга уменьшается с увеличением угла θ . Дифференцирование выражения (25) по θ и по d дает

$$\Delta d/d = \text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta \quad (32)$$

где $\Delta d/d$ – относительная погрешность межплоскостного расстояния; $\Delta\theta$, радиан – абсолютная погрешность измерения брэгговского угла. Из (32) следует, что $\Delta d/d \rightarrow 0$ при $\theta \rightarrow 90^\circ$ ($2\theta \rightarrow 180^\circ$). Поэтому прецизионное определение параметров ячейки стремятся проводить по линиям в большеугловой области $\theta = 60 \dots 80^\circ$. В таблице 10 даны значения

$\Delta d/d$, рассчитанные по формуле (32) для $\Delta\theta=0,05^\circ$. Для кубической сингонии, согласно (26), $a = d_{HKL} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$, и погрешность определения периода решетки $\Delta a/a$ равна $\Delta d/d$. При невозможности съемки в области больших углов можно рассчитать значения a для ряда рефлексов, а затем проэкстраполировать опытную зависимость к углу $2\theta=180^\circ$. Кроме того, добиться попадания рефлекса в нужную область можно, изменяя длину волны, т.е. переходя от Cu-K α на Fe-K α или Cr-K α излучение.

Таблица 10 – Угловая зависимость погрешности определения межплоскостных расстояний $\Delta d/d$ при погрешности $\Delta(2\theta)=0,1^\circ$

$2\theta, ^\circ$	$\text{ctg}\theta$	$\Delta d/d, \%$
20	5,67	0,50
50	2,14	0,19
100	0,839	0,073
150	0,268	0,023

1.10 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ основан на следующих принципах:

- дифрактограмма порошка является специфической (индивидуальной) характеристикой кристаллического вещества, каждая кристаллическая фаза дает всегда одинаковый дифракционный спектр, совпадения дифрактограмм разных веществ крайне редки;
- рентгенодифракционный спектр смеси различных фаз является суперпозицией их дифракционных спектров;
- по интенсивности рефлексов можно определить долю каждой кристаллической фазы в смеси.

Экспериментальная дифрактограмма представляет собой квазинепрерывную функцию типа спектра $J(2\theta)$. Первичная обработка дифракционного спектра заключается в проведении линии фона и выделении полезного сигнала – выявлении дифракционных пиков, измерении их интенсивности – см. рисунок 19а. Пик спектра может характеризоваться следующими параметрами:

- интенсивность в максимуме (высота, амплитуда) H ,
- интегральная интенсивность (площадь) S ,
- положение по максимуму интенсивности $2\theta_{\text{max}}$,
- положение по центру тяжести $2\theta_{\text{цт}} = \int \theta J(\theta) d\theta / [\int J(\theta) d\theta]$,
- ширина пика на полувысоте w ,
- интегральная ширина пика (ширина Лауэ) $B=S/H$.

Положение пика обычно оценивают по максимуму интенсивности, положение по центру тяжести уточняют при необходимости (например, при расчете размеров элементарной ячейки, когда требуется прецизионное измерение 2θ). В качестве интенсивности пика J при качественном анализе допустимо использовать высоту H , тогда как при количественном анализе измеряют интегральную интенсивность ($J=S$).

В сжатом виде дифракционный спектр представляется как ряд пар значений $(2\theta_i, J_i)$, где $2\theta_i$ – положение i -го пика, J_i – его интегральная интенсивность, либо как набор $(d_i/n, J_i)$, где d_i/n – отношение межплоскостного расстояния к порядку отражения, соответствующее i -му рефлексу. Графически сжатый спектр выглядит как штрих-диаграмма (например, см. рисунок А.1 в Приложении А).

Аморфные вещества, в отличие от кристаллов, дают не узкие дифракционные пики, а широкие размытые диффузные гало – рис.19б. Первое (по угловому положению) гало

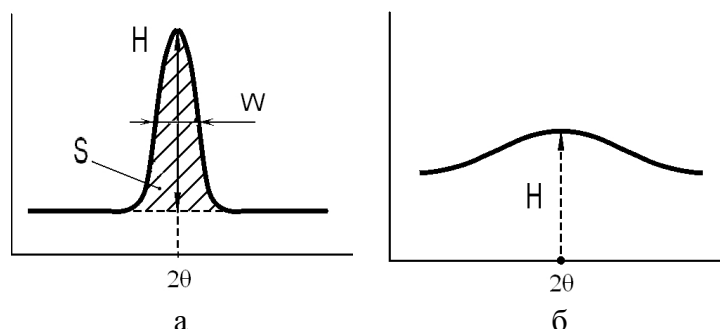


Рисунок 19 – Дифракционный пик кристаллического вещества (а) и диффузное гало аморфного вещества (б)

аморфного вещества самое интенсивное, находится на шкале 2θ примерно там же, где первая линия кристаллической фазы этого вещества. Интенсивность гало измеряют по его высоте, без вычитания фона.

Фон на дифрактограмме обусловлен следующими слагаемыми:

- рассеяние немонахроматической части падающего излучения (неотфильтрованного белого излучения трубки, см. рисунок 2);
- некогерентное рассеяние (см. 1.5.2);
- флуоресценция (см. 1.5.3);
- тепловое рассеяние (см. 1.5.4);
- рассеяние рентгеновского излучения воздухом;
- собственный шум детектора и усилителя сигнала.

Минимизация фона особенно важна при исследовании аморфных веществ (при количественном анализе по интенсивности гало), поскольку здесь не выделить фон обработкой полученного спектра. В этом случае фон снижают аппаратными методами (используя монохроматор источника, съемку в вакууме и т.п.).

Обычно съемку ведут на $K\alpha$ излучении с β -фильтром (см. таблицу 1), так что падающее излучение представляет собой дублет $K\alpha_1-K\alpha_2$. Соответственно каждое отражение HKL образца в этом случае даст в дифракционном спектре два пика – α_1 и α_2 рефлексы (в уравнении Вульфа-Брэгга (1) будут фигурировать длины волн $\lambda\alpha_1$ и $\lambda\alpha_2$). Дифференцирование уравнения (25) по θ и по λ дает оценку расщепления $\Delta\theta = \theta\alpha_1 - \theta\alpha_2$ при $\Delta\lambda = \lambda\alpha_1 - \lambda\alpha_2$:

$$\Delta\theta = \text{tg}\theta \cdot \Delta\lambda / \lambda \quad (33)$$

Для $\text{Cu-K}\alpha$ излучения $\Delta\lambda/\lambda = 2,48 \cdot 10^{-3}$ (таблица 1). В таблице 11 приведены результаты расчета по формуле (33).

Таблица 11 – Угловая зависимость расщепления рефлекса $\alpha_1-\alpha_2$ для $\text{Cu-K}\alpha$ излучения

$2\theta, ^\circ$	$\text{tg}\theta$	$\Delta(2\theta), ^\circ$
20	0,176	0,05
50	0,466	0,13
100	1,19	0,34
150	3,73	1,06

Разрешение дублета $\alpha_1-\alpha_2$ на дифрактограмме улучшается с увеличением угла 2θ . При малых углах пики α_1 и α_2 сливаются настолько, что выглядят практически как один симметричный пик. В области больших углов пики α_1 и α_2 разделяются, так что каждый рефлекс HKL расщепляется в дифракционном спектре, становятся заметны два максимума

α_1 и α_2 . Компонент α_2 виден как плечо справа, при бóльших углах (т.к. $\lambda\alpha_2 > \lambda\alpha_1$, то по уравнению Вульфа-Брэгга $\sin\theta$ и θ больше для α_2 , чем для α_1).

Значения 2θ , при которых наблюдается переход от первой ко второй области, зависят от разрешающей способности дифрактометра. На дифрактометре «Дифрей» компоненты α_1 и α_2 разрешаются при $2\theta \geq 100^\circ$ – см. рисунок Б.4 Приложения Б. Поэтому в области углов 2θ до $\approx 80^\circ$, в которой находятся самые интенсивные линии, при проведении качественного и количественного рентгенофазового анализа рассматривают дублет α_1 и α_2 как один пик и пользуются для расчетов средней длиной волны $\lambda = (2\lambda\alpha_1 + \lambda\alpha_2)/3$. В области углов $2\theta > 100^\circ$ использование средней длины волны λ теряет смысл, и обработку дифракционного спектра ведут по компоненту α_1 .

Как следует все из того же уравнения Вульфа-Брэгга (1), переход на более длинноволновое излучение, т.е. замена рентгеновской трубки $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cr}$ (таблица 1), приводит к смещению рефлексов в сторону увеличения угла 2θ , так что в область принципиально возможной съемки $2\theta < 180^\circ$ попадает меньшее число линий, а интервалы между линиями увеличиваются (см. также уравнение (2)). Ширина пиков при этом увеличивается в меньшей степени, чем расстояние между ними, в итоге угловое разрешение улучшается. Если известно положение линий для одной длины волны, то легко рассчитать их положение для другого излучения. Переходя с излучения А (например, Cu) на излучение В (например, Cr), имеем, согласно (25)

$$\sin \theta_{HKL}(B) = \frac{\lambda(B)}{\lambda(A)} \cdot \sin \theta_{HKL}(A), \text{ и} \quad (34)$$

$$2\theta_{HKL}(B) = 2 \arcsin \{ [\lambda(B)/\lambda(A)] \sin(2\theta_{HKL}(A)/2) \} \quad (34a)$$

Следует отметить, что относительная интенсивность рефлексов в дифракционном спектре при изменении длины волны изменяется, поскольку вместе с положением каждой линии изменяются её множители интенсивности: угловой $K(\theta)$, тепловой $W(T, \theta)$, в общем случае и абсорбционный $A(\mu, \theta)$ – см. уравнения (13)-(16). Cu-K α излучение является наиболее общепотребительным в рентгенофазовом анализе: при более жестком излучении (Mo-K α) обычно становится неудовлетворительным угловое разрешение, а при более мягком (Fe-K α , Cr-K α и др.) уменьшается число линий в диапазоне съемки и, как правило, уменьшается глубина анализа (см. 1.12 б).

Таблица 12 показывает зависимость угла дифракции от межплоскостного расстояния (расчет по уравнению (1)). Большинство неорганических веществ дают наиболее сильные рефлексы от плоскостей с d/n в диапазоне 1,5...4 Å, так что область 2θ около 20...60° наиболее информативна для их рентгенофазового анализа.

Таблица 12 – Положение рефлексов Cu-K α излучения

$d/n, \text{Å}$	$2\theta, ^\circ$
6	15
4	22
3	30
2	45
1,5	62
1	100

1.11 Качественный фазовый анализ

Качественный фазовый анализ заключается в идентификации вещества путем сравнения экспериментальной дифрактограммы с дифрактограммой эталона. При этом совпадение положений пиков должно быть полное (в пределах погрешности измерений и

возможных отклонений структуры образца от эталонной), тогда как требования к совпадению интенсивностей скорее качественные (сильные, средние, слабые линии).

Поскольку теоретический расчет диффрактограмм связан с трудностями, то обычно пользуются эмпирическими стандартами – сжатыми рентгенодифракционными спектрами порошков индивидуальных веществ четко определенного состава и структуры. Эти стандарты – “порошковые рентгенодифракционные данные” (Powder Diffraction Standards – PDS, Powder Diffraction Files – PDF) объединены в базы данных, картотеки. Первоначально картотеки существовали только в бумажном формате, в настоящее время распространены в электронном виде. Наиболее широко используется в мире (непосредственно или как образец формы представления данных) картотека Объединенного комитета дифракционных стандартов (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS), которая до 1969 года существовала как картотека Американского общества по испытанию материалов (American Society for Testing Materials – ASTM). Картотека формируется по хронологическому принципу – см. таблицу 13. Все данные, накопившиеся за определенный период (начиная с 1957 г. – за год), публикуются в виде отдельного набора (set – сет). Все карточки имеют двузначный номер: первое число – номер сета, через тире второе число – номер карточки в пределах сета. Отбор и оценка надежности данных для картотеки осуществляется экспертами. В 1978 г. организация JCPDS изменила название, и существует по настоящее время как Международный центр дифракционных данных (The International Centre for Diffraction Data – ICDD) [www.icdd.com]. К 2008 году ICDD располагает следующими базами данных:

PDF-2 – 200 тыс. карточек по неорганическим веществам;

PDF-4+ – 272 тыс. карточек по неорганическим веществам, помимо идентификации обеспечивает количественный анализ;

PDF-4/Organics – 312 тыс. карточек по органическим и металлоорганическим веществам;

PDF-4/Minerals – 26 тыс. карточек по минералам.

Базы PDF-2 и PDF-4, хотя специализированы по неорганическим либо органическим веществам, включают в себя карточки ряда веществ другого класса (например, PDF-2 – многие простые органические вещества).

PDF-базы данных ICDD совместимы с программным обеспечением рентгенодифракционного оборудования всех ведущих производителей (Rigaku, Bruker и др.). Базы данных PDF в электронном виде распространяются на компакт-дисках. PDF-2 – неограниченного срока пользования, у PDF-4+ срок лицензии 1 год (требуется ежегодное обновление).

Таблица 13 – Картотека PDF-данных JSPDS - ICDD

Номер сета	Год	Число карточек в сете
1	1943	1300
...
10	1950	1220
...
20	1970	1500
...
30	1980	1500
...
46	1996	2000
47	1997	2500

Программа PDWin для работы с рентгенодифракционными данными включает электронную базу данных типа PDF – см. рисунок Б.9 (Приложение Б). В левом верхнем углу окна карточки указан её номер. Под ним – штрих-дифрактограмма в координатах $d/n - J$. Основные данные – таблица линий, содержащая столбцы

$2\theta, ^\circ \mid d/n, \text{Å} \mid J, \% \mid \text{HKL}$

Возможен автоматический пересчет углов 2θ для источника с другой длиной волны: в строке над таблицей линий указывается материал анода рентгеновской трубки и длина волны. (После открытия карточки там стоят параметры, при которых проводилась съемка образца). Пересчет углов производится по уравнению (33а), значения же интенсивности остаются неизменными, так что пересчет углов несколько искажает эталонный спектр (см. комментарии к уравнению (33): при съемке на другом излучении интенсивности изменились бы). Под таблицей пиков – строка, где указана подбаза данных, куда занесена карточка (неорганика; сплавы, металлы и интерметаллиды и т.д.). На закладках под штрих-диаграммой даны характеристики вещества и условия съемки:

а) Имя – название (химическое и минералогическое) и химическая формула вещества (syn – синтетический материал), а также символ оценки надежности данных:

* – высокая достоверность, съемка на дифрактометре;

I – средняя достоверность (обычно фоторегистрация);

0 – низкая достоверность;

C – дифрактограмма получена расчетом;

отсутствие символа – данные не аттестованы.

б) Эксперимент – условия съемки:

Rad – излучение (материал анода);

λ – длина волны, Å;

Filter – вещество фильтра или монохроматора;

d-sp – прибор (метод измерения d): Debye-Scherrer – камера Дебая-Шерера, Guinier – камера Гинье, diffractometer – дифрактометр, calculated spacing – расчет;

Int – способ измерения интенсивностей рефлексов: Diff – дифрактометр, Visual – визуальная оценка, other – другое, Calc – расчет;

Ref – литературная ссылка на источник.

Следует отметить, что при различных методах съемки (фотометод, дифрактометр) одного и того же эталонного вещества может заметно варьироваться отношение интенсивностей линий в пределах дифракционного спектра – в основном по причине изменения абсорбционного множителя $A(\mu, \theta)$.

в) Ячейка:

Sys – сингония;

S.G. – международное обозначение пространственной группы;

a, b, c – линейные размеры элементарной ячейки, Å;

α, β, γ – угловые размеры элементарной ячейки, градусов (не указан, если 90°);

A, C – осевые отношения $A=a/b, C=c/b$; Z – число формульных единиц (из приведенной выше химической формулы) в ячейке.

г) Оптика – показатели преломления и др. оптические константы;

д) Комментарии – цвет образца, температура съемки, происхождение образца и др.

Провести качественный рентгенофазовый анализ достаточно просто, если ориентировочно известны его фазовый и/или элементный состав. В практике лабораторных химических исследований обычно анализируется образец, который был целенаправленно синтезирован или подвергнут той или иной обработке. В таких случаях может быть проведен ручной качественный рентгенофазовый анализ путем простого перебора карточек стандартных веществ, которым может отвечать исследуемый образец.

В программе PDWin (окно “Работа с картотекой”) из всей базы данных PDF может быть проведен отбор карточек, удовлетворяющих заданному критерию:

- а) “Поиск” -> ”Группы элементов” – указываются все элементы-компоненты вещества.
- б) “Поиск” -> ”Хим.состав” – указываются отдельные (не все) элементы, входящие в состав вещества.
- в) “Поиск” -> ”Название эталона” – указывается англоязычное название вещества.
- г) “Поиск” -> ”Сильнейшие линии” – указывается до трех наиболее интенсивных линий в дифрактограмме (значения d/n).
- д) “Поиск” -> ”Номер карточки” – указывается сначала номер сета, затем второй номер.

В трудных случаях, например для многофазных объектов сложного химического состава (природные минералы и т.п.) может применяться автоматический поиск, когда компьютерная программа путем перебора всей базы данных находит вещества (карточки), удовлетворяющие заданным условиям (положение и интенсивность нескольких сильнейших линий).

На практике встречаются случаи, когда положение дифракционных линий образца значительно отличается от положения линий эталона, т.е. имеет место сдвиг на величину, превышающую погрешность измерений (для «Дифрея» смещение по $2\theta \geq 0,08 \dots 0,1^\circ$). Эталон может служить PDF-карточка из базы данных либо непосредственно снятая на приборе дифрактограмма стандартного вещества. При этом возможны различные варианты.

а) Сдвиг всех пиков в сторону уменьшения 2θ , т.е., согласно уравнению (1), увеличение всех межплоскостных расстояний d , а значит увеличение размеров элементарной ячейки. Это имеет место, в частности, при образовании твердых растворов внедрения, замещения, когда не изменяется тип исходной структуры (например, при легировании марганцем люминофора сульфида цинка).

б) Сдвиг всех пиков в сторону увеличения 2θ , т.е. сжатие элементарной ячейки. Возможно под действием внешнего давления (наклеп в металлах), но чаще как результат химических реакций в материале (в частности, фазовые переходы в системах из более чем одного компонента; например, когда кристаллы зарождаются в матрице, препятствующей их росту).

в) Систематический сдвиг одних линий в сторону уменьшения 2θ , а других – в сторону увеличения (например, в деформированных металлах с гцк-решеткой из-за дефектов упаковки).

1.12 Количественный фазовый анализ

Количественный фазовый анализ – определение содержания компонентов в образце, состоящем из двух или более фаз по интенсивности дифракционных линий. Обычно сводится к расчету массовой доли каждой из фаз. Проводится на основе зависимостей, выведенных из базового уравнения (19) или (21). При неизменных условиях съемки (ширина щели и т.п.) регистрируемые интенсивности дифракционных линий (пиков) J_i пропорциональны I_i/I_0 , так что уравнение (21) эквивалентно выражению

$$J_i = K_i \frac{x_i}{\rho_i \cdot \mu^*} \quad (35)$$

где K_i – константа рефлекса + фазы i + условий съемки, пропорциональная k_i . Для количественного анализа измеряют интегральную интенсивность рефлексов, т.е. площадь пиков. Необходимо, чтобы пики дифракционного спектра, по интенсивности которых проводятся расчеты, не перекрывались.

Основные допущения, заложенные в уравнения (19), (21), (35) следующие:

- экстинкция отсутствует;
- образец представляет собой однородную мелкодисперсную смесь фаз:

$$\mu_i D_i \ll 1, \quad (36)$$

где D_i – размер отдельных частиц порошка или непрерывной области фазы i ;

- текстура, т.е. предпочтительная ориентация частиц порошка или кристаллитов относительно падающего луча, отсутствует;
- рельеф поверхности порошка гладкий.

На практике эти допущения выполняются далеко не всегда. Например, для ряда минералов ограничение по размеру частиц конкретизировано в виде

$$\mu D < 0,05, \quad (36a)$$

тогда как на практике размеры зерен пробы часто находятся в пределах 5...50 мкм, так что критерий (36a) и уравнение (35) не соблюдаются из-за существенной экстинкции.

Правильность количественного анализа обеспечивают следующими мерами.

а) Специальная пробоподготовка образца. Достигается измельчением частиц образца до оптимального размера порядка 5 мкм. Помимо того, что этим обеспечивается условие однородности (36), малые размеры частиц и их хаотическая ориентация значительно ослабляют первичную и вторичную экстинкцию. Верхнюю границу допустимого размера частиц D определяют по критерию

$$(\mu_i - \bar{\mu}) \cdot D \leq 0,1 \quad (37)$$

где μ_i – линейный коэффициент поглощения фазы i , $\bar{\mu}$ – средний коэффициент поглощения образца. Чрезмерного измельчения пробы следует избегать, т.к. при этом может нарушиться структура исходного образца (возможны аморфизация, механохимические реакции). В случае порошков с частицами анизотропной формы (чешуйчатые, пластинчатые) для устранения текстуры готовят препарат с разбавителем. В качестве разбавителей используют рентгеноаморфное (не дающее линий) вязкое или упругое вещество, например вазелин.

б) Изменение условий съемки. Применяя рентгеновскую трубку с другой длиной волны λ , можно, например, добиться выполнения условия (36), т.е. увеличить допустимый размер частиц, за счет уменьшения коэффициентов поглощения рентгеновского излучения образцом. Как видно из таблицы А.1, в целом массовые коэффициенты поглощения ниже для более жесткого излучения Cu-K α , однако при анализе таких элементов, как V, Cr, Mn, Fe, Co для выполнения условий (36), (37) предпочтителен анализ на Cr-K α излучении. Замена более жесткого излучения на более мягкое (Cu-K α → Cr-K α) может потребоваться в случае перекрытия пиков, поскольку при этом улучшится угловое разрешение в рабочем диапазоне $2\theta < 50^\circ$ (при увеличении длины волны излучения расстояние между пиками увеличивается в большей степени, чем растет ширина пиков).

в) Коррекция расчетного уравнения. В формулу (35) вводят поправочные коэффициенты, учитывающие отклонение от идеального случая – поправки на неоднородность, экстинкцию, шероховатость поверхности образца, текстуру:

$$J_i = K \cdot K_i \frac{x_i}{\rho_i \cdot \mu^*} \quad (38)$$

где K – дополнительный коэффициент. Так, в случае $\mu_i D_i \gg 1$ предельно крупных частиц $K = \mu/\mu_i$, что дает выражение (38) для интенсивности рефлекса:

$$J_i = K_i \frac{x_i}{\rho \cdot \mu_i^*} \quad (39)$$

В случае грубого рельефа поверхности (порошок из крупных глобул, $\mu D \geq 30$) появляется дополнительный множитель вида $K = 2\theta/180$ (угол 2θ в градусах, съемка симметричная).

Теоретический расчет поправок часто сложен и нецелесообразен из-за множества факторов, которые надо учесть (пористость образца, форма и ориентация частиц и т.п.).

Поэтому для повышения точности и надежности анализа пользуются полуэмпирическими уравнениями, для которых строят калибровочные зависимости интенсивности рефлексов от содержания компонентов, проводя съемку эталонных смесей известного состава.

Поскольку измерения интенсивности рефлексов на дифрактометре всегда носят относительный характер, то для количественного рентгенофазового анализа необходимо иметь интенсивности минимум двух рефлексов – анализируемой фазы и фазы-стандарта. В варианте внутреннего стандарта вещество-стандарт присутствует в самой пробе (или специально добавляется в пробу, или изначально присутствует в ней). Альтернативным способом является съемка вещества внешнего стандарта (до или после съемки образца). Рентгенофазовый количественный анализ может быть выполнен следующими методами:

- добавление в контролируемом количестве вещества-эталоны в пробу (внутренний стандарт);
- добавление самого анализируемого вещества в пробу;
- без добавок, путем расчета по интенсивностям линий различных компонентов образца;
- съемка, помимо образца, отдельно эталона (внешний стандарт);
- съемка образца в кювете, в которую вмонтирован эталон (независимый стандарт).

1.12.1 Внешний стандарт – анализируемое вещество, две съемки. При стопроцентном содержании фазы в пробе ($x_i=1$) согласно (35) имеем $J_i^o = K_i/(\rho_i \mu_i^*)$, где J_i^o – интенсивность линии анализируемого вещества, отдельно снятого в качестве эталона. Тогда $J_i/J_i^o = [K_i x_i/(\rho_i \mu_i^*)] \cdot [(\rho_i \mu_i^*)/K_i]$, т.е.

$$J_i/J_i^o = x_i \mu_i^*/\mu^* \quad (40)$$

где J_i – интенсивность линии анализируемой фазы i при съемке пробы.

В случае смеси двух фаз А и В: $J_A/J_A^o = \mu_A^* x_A/(\mu_A^* x_A + \mu_B^* x_B)$. Учитывая, что $x_A+x_B=1$, получим

$$x_A = \left[1 + \frac{\mu_A^*}{\mu_B^*} \left(\frac{J_A^o}{J_A} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (41)$$

В частном случае $\mu_A^* = \mu_B^*$ получается линейная зависимость $x_A = J_A/J_A^o$.

Вместо расчетного уравнения (41), в котором μ_A^* и μ_B^* рассчитаны по формуле (9) и данным таблицы А.1, можно построить опытный калибровочный график в координатах J_A/J_A^o — x_A , приготовив ряд эталонных смесей (например, $x_A=20, 40, 60, 80$ %).

Уравнение (41) может быть использовано для определения количества покрытия В, осажденного на частицы дисперсного носителя А. Причем можно определять содержание покрытия любой структуры, в том числе аморфной, на кристаллическом носителе, т.к. необходимы интенсивности линий только носителя – исходного без покрытия J_A^o и с покрытием J_A .

1.12.2 Внутренний стандарт, добавляемый в одинаковом количестве. Имеется смесь фаз $i=1,2, \dots, n$ с различными коэффициентами поглощения μ_i^* . Требуется определить содержание фазы i . В пробу добавляется определенное количество порошка эталонного вещества s . Согласно (35) $J_i = K_i x_i/(\rho_i \mu_i^*)$ и $J_s = K_s x_s/(\rho_s \mu_s^*)$, где μ – коэффициент поглощения приготовленной смеси веществ $1,2, \dots, n, s$. Для отношения интенсивностей получим $J_i/J_s = (K_i \rho_s x_i)/(K_s \rho_i x_s)$. Если всегда добавлять в анализируемые пробы одинаковое количество стандарта, обеспечивая постоянство x_s в приготовленной смеси (например, 20 %), то тогда

$$J_i/J_s = C'_{is} x_i \quad (42)$$

где $C'_{is} = (K_i \rho_s)/(K_s \rho_i x_s)$ – константа, зависящая от свойств фаз i и s и размера добавки. Количество добавки стандарта рассчитывается из условия $x_s = m_s/(m_o + m_s)$, откуда

$m_s = m_0 / (x_s^{-1} - 1)$, где m_0 – масса исходного образца, m_s – масса добавки. Значение C'_{is} определяют путем приготовления искусственных смесей с известным различным содержанием фазы i (например, $x_i = 30, 60$ и 100% в модельных смесях до добавления стандарта). Важно, что величина C'_{is} не зависит от присутствия других, кроме i и s , фаз в образце.

Вещество, выбираемое в качестве добавки (внутреннего стандарта), должно удовлетворять следующим требованиям:

- давать небольшое число линий без перекрытий с линиями образца (по крайней мере в той области дифракционного спектра, где находятся линии, интенсивность которых будет измеряться);
- давать интенсивную узкую линию недалеко от сильной линии определяемого компонента;
- допускать измельчение до размеров < 5 мкм и перемешивание с пробой без химического взаимодействия.

Обычно в качестве внутренних стандартов используют фазы с высокой симметрией решетки, дающие малое число рефлексов – доступные простые вещества или соединения (соли, оксиды) – Si, Al, NaCl, TiO₂ и др.

1.12.3 Внутренний стандарт, анализ всех фаз. Имеется смесь фаз $i=1, 2, \dots, n$ с различными коэффициентами поглощения μ_i^* . Все фазы дают линии измеряемой интенсивности (аморфных фаз нет). Требуется определить содержание каждой фазы. Для исключения из рассмотрения величины коэффициента поглощения смеси μ^* берутся отношения интенсивностей $J_i / J_{i+1} = (K_i \rho_{i+1} x_i) / (K_{i+1} \rho_i x_{i+1})$ и решается система уравнений $J_i / J_{i+1} = C_{i,i+1} (x_i / x_{i+1})$, где $C_{i,i+1} = (K_i \rho_{i+1}) / (K_{i+1} \rho_i)$ – постоянная двух фаз, $i=1, 2, \dots, n$. Решение системы:

$$x_i = \frac{C_{is}^{-1} \cdot J_i / J_s}{1 + \sum_{i \neq s} C_{is}^{-1} \cdot J_i / J_s} = \frac{C_{is}^{-1} \cdot J_i / J_s}{\sum_{i=1}^n C_{is}^{-1} \cdot J_i / J_s} = \frac{C_{is}^{-1} \cdot J_i}{\sum_{i=1}^n C_{is}^{-1} \cdot J_i} \quad (43)$$

где s – фаза, выбранная в качестве стандарта; C_{is} – постоянная, определяемая экспериментально на бинарных искусственных смесях фаз i - s (по отношениям $J_i / J_s = C_{is} \cdot x_i / x_s$, $C_{ss} = 1$).

1.12.4 Добавление анализируемого вещества, две съемки. Имеется смесь фаз $i=1, 2, \dots, n$. Для исходного образца регистрируется линия анализируемой фазы i и линия еще какого-либо компонента s , выбранного в качестве внутреннего стандарта. Обозначим отношение интенсивностей рефлексов анализируемой фазы и стандарта A . Тогда для исходного образца $A_0 = J_{i0} / J_{s0} = C_{is} x_{i0} / x_{s0}$, где $x_{i0} = m_i / m_0$, $x_{s0} = m_s / m_0$ – массовые доли фаз i и s в исходном образце массой m_0 , г. Затем в образец подмешивается вещество i в количестве Δm_i , г; удельная добавка $\xi_i = \Delta m_i / m_0$. Массовые доли анализируемой фазы и стандарта после этого составят: $x_i = (m_i + \Delta m_i) / (m_0 + \Delta m_i) = (x_{i0} + \xi_i) / (1 + \xi_i)$, $x_s = m_s / (m_0 + \Delta m_i) = x_{s0} / (1 + \xi_i)$. Для приготовленной пробы отношение интенсивностей рефлексов $A = J_i / J_s = C_{is} x_i / x_s$. В результате имеем $A / A_0 = (x_{i0} + \xi_i) / x_{i0}$, откуда искомая величина

$$x_{i0} = \xi_i A_0 / (A_0 - A) \quad (44)$$

Данный метод полезен в случае малого содержания анализируемой фазы в образце, когда добавка постороннего стандарта нежелательна из-за снижения концентрации определяемой фазы.

1.12.5 Независимый стандарт. По оси кюветы для порошка установлен металлический стержень (например, из алюминия), шлифованный по срезу кюветы – вровень с поверхностью образца. В общей площади облучаемого падающим пучком участка эталон занимает около 10%. Предварительно путем съемки приготовленных смесей известного состава строят калибровочный график $x_i - J_i / J_s$, где J_i, J_s –

интенсивности анализируемой фазы i и независимого стандарта s ; x_i – массовая доля i . Независимый стандарт сокращает время анализов, поскольку не требуются добавки с перемешиванием порошка. На дифрактометре «Дифрей» независимый эталон может использоваться для калибровки каналов детектора по углу 2θ .

1.12.6 Толщина пленки, внешний стандарт – подложка без пленки. Толщину пленки на плоской подложке можно определить по поглощению излучения пленкой, измеряя, насколько снизилась интенсивность рефлекса от подложки. В качестве внешнего стандарта используется подложка без пленки. По уравнению (5) для асимметричной съемки (рисунок 12) учитывается поглощение падающего луча на участке длиной $h/\sin\alpha$ и отраженного луча на участке $h/\sin\beta$, что дает

$$h = \mu^{-1} \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right)^{-1} \cdot \ln \frac{J^s}{J} \quad (45)$$

где h – толщина пленки, μ – линейный коэффициент поглощения пленки, J^s – интенсивность рефлекса для чистой подложки, J – интенсивность рефлекса для подложки с пленкой. Для симметричной съемки

$$h = \frac{\sin \theta}{2\mu} \cdot \ln(J^s / J) \quad (45a)$$

Максимальная толщина пленки, при которой еще можно зарегистрировать рефлексы подложки, приблизительно определяется условием $h\mu < 1$. Для предельно тонких пленок чувствительность измерения можно повысить, уменьшая угол съемки α . Чувствительность метода повышается с ростом коэффициента поглощения, т.е. она выше для более тяжелых элементов. Сама пленка может обладать любой структурой, в т.ч. аморфной (дифрактограмма пленки для измерений не нужна), но необходимо знать состав пленки для расчета её коэффициента поглощения – см. уравнения (9), (10).

Регистрация дифракционного спектра поликристаллических подложек (например, поликора – поликристаллического корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) не представляет сложностей. При съемке подложку вращают вокруг оси, перпендикулярной плоскости подложки – для усреднения ориентации кристаллитов, что особенно важно при наличии текстуры.

1.12.7 Полуколичественная оценка фазового состава. Примеси, чувствительность анализа.

На практике часто ограничиваются качественным рентгенофазовым анализом, не проводя более трудоемкого точного количественного определения. Вместе с тем, уже по одной имеющейся дифрактограмме образца можно в ряде случаев ориентировочно оценить содержание фаз.

а) Образцы, состоящие из одной доминирующей фазы и малого количества примесей (доля примесей на один-два порядка меньше, чем основного вещества). Этот вариант встречается довольно часто. После идентификации дифракционного спектра выберем сильнейшие линии основного вещества и примесей. Основное вещество можно взять за внутренний стандарт (см. 1.12.3). Тогда, пренебрегая малыми слагаемыми

$\sum_{i \neq s} C_{is}^{-1} \cdot J_i / J_s$ в знаменателе выражения (43), получим массовую долю примеси i :

$$x_i \approx C_{is}^{-1} \cdot J_i / J_s = \frac{K_s \rho_i}{K_i \rho_s} \cdot \frac{J_i}{J_s} \quad (46)$$

где J_i – интенсивность пика примеси, J_s – интенсивность пика основного вещества. Вопрос заключается в оценке отношения K_s / K_i . Согласно уравнению (19) чувствительность рентгенодифракционного анализа по фазе i определяется главным образом коэффициентом k_{3i} (в некоторой степени также абсорбционным множителем $A(\mu, \theta_i)$,

поскольку угловое положение рефлекса θ_i влияет на значение A при несимметричной съемке). Таким образом, $K_s/K_i = k_{3s} A(\theta_s)/(k_{3i} A(\theta_i))$. Коэффициенты k_{3i} , k_{3s} включают множители V_j^{-2} , структурный фактор F^2 , множитель повторяемости P , угловой множитель $K(\theta)$, которые в общем случае различаются для фаз i и s (см. уравнения (18-19)). Коэффициент k_3 и, соответственно, чувствительность анализа выше для фаз

- состоящих из тяжелых элементов,
- обладающих высокой симметрией кристаллической решетки.

Влияние атомного номера Z_j элементов j , составляющих данную фазу, на структурный фактор F^2 может быть понято из уравнения (12) и рисунка 11. В структурный множитель F^2 входят члены f_j^2 , приблизительно пропорциональные квадрату атомного номера элемента Z_j^2 . Сингония решетки влияет на структурный фактор и множитель повторяемости: чем выше симметрия, тем больше значения F^2 и P .

С учетом всего выше сказанного содержание примеси можно грубо оценить по относительной интенсивности рефлекса:

$$x_i \approx J_i/J_s, \quad (47)$$

если

- фазы основного вещества и примеси состоят из атомов с близкими атомными номерами (массами),
- фазы основного вещества и примеси имеют близкие классы симметрии решеток,
- линии фаз основного вещества и примеси, интенсивность которых измеряется, расположены недалеко друг от друга по координате 2θ .

Если перечисленные условия не выполняются, следует внести в оценку соответствующие коррективы.

Чувствительность рентгенодифракционного анализа определяется минимальным содержанием примеси, при котором еще различима сильнейшая линия данного вещества (она называется реперной линией и исчезает последней при уменьшении содержания вещества в образце). Для рутинных измерений на дифрактометре “Дифрей” чувствительность по фазам, состоящим из элементов со средними значениями атомного номера, составляет порядка 1% (масс.). См. также 2.3.1 Флуктуации счета импульсов в разделе 2.3, где рассмотрены погрешности измерений.

Помимо того, что чувствительность выше для фаз, содержащих тяжелые элементы и имеющих высокую симметрию кристаллической решетки, чувствительность зависит от размера и дефектности кристаллитов (см. 1.6 Размер частиц и кристаллитов, 3.5 Анализ ширины линий). Размытие дифракционных линий – их уширение из-за уменьшения размера кристаллитов или их дефектности – снижает чувствительность.

б) Образцы, состоящие из двух фаз (из двух модификаций одного вещества, например, образец оксида титана, состоящий из рутила и анатаза), сильнейшие линии фаз 1 и 2 с интенсивностями J_1 и J_2 не перекрываются. Согласно (35), $J_1 = K_1 x_1 / (\rho_1 \mu^*)$ и $J_2 = K_2 x_2 / (\rho_2 \mu^*)$. Полагая $K_1/\rho_1 \approx K_2/\rho_2$, получим

$$J_1/J_2 \approx x_1/x_2 \quad (48)$$

откуда легко найти x_1 и x_2 , поскольку $x_1 + x_2 = 1$.

1.13 Анализ ширины линий

Ширина линий на дифрактограмме определяется двумя факторами:

- геометрическим, или инструментальным уширением b из-за неабсолютной монохроматичности первичного излучения (см. значения Δ в таблице 1), неидеальной фокусировки падающего и дифрагированного пучка;
- физическим уширением β вследствие конечного размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и искажений идеальной кристаллической структуры (микродоформации решетки, дислокации).

В некоторых случаях уширение не одинаково с разных сторон линии, что приводит к асимметрии дифракционного пика.

Для проведения анализа используют эталон, имеющий оптимальный размер кристаллитов (не более 40 мкм), дифракционные пики которого практически не имеют физического уширения. В качестве эталона берут вещество того же фазового состава, что и образец, но с совершенными кристаллитами. Допустимо использовать как эталон вещество другого состава, дающее рефлексы при том же угле 2θ , что и исследуемые образцы.

Если съемка идет без монохроматора, то после получения дифракционных спектров образца и эталона проводят разделение линий дублетов $K\alpha_1+K\alpha_2$, выделяя для дальнейшей обработки компоненты $K\alpha_1$ (см. рисунок Б.8, Приложение Б). Измеряют интегральную ширину линий $K\alpha_1$:

- для эталона полученная ширина принимается за инструментальное уширение b ;
- для образца ширина пика B обусловлена инструментальным уширением вместе с физическим β .

Анализ осложняется тем, что полученная ширина пика образца B не является, в общем случае, простой суммой $b+\beta$. Формулы расчета физического уширения линии β по наблюдаемой ширине B и геометрическому уширению b для различных функций геометрического уширения $g(x)$ и физического уширения $f(x)$ приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Зависимость физического уширения линии β от формы кривых инструментального уширения $g(x)$ и физического уширения $f(x)$ *

	$g(x)$	$f(x)$	β
1	$\exp(-\gamma_g x^2)$	$\exp(-\gamma_f x^2)$	$\sqrt{B^2 - b^2}$
2	$(1 + \gamma_g x^2)^{-1}$	$(1 + \gamma_f x^2)^{-2}$	$[B - b + \sqrt{B - b}] / 2$
3	$(1 + \gamma_g x^2)^{-1}$	$(1 + \gamma_f x^2)^{-1}$	$B - b$

* $x=2\theta$, $\exp(-\gamma x^2)$ – гауссовская форма пика, $(1+\gamma x^2)^{-1}$ – лоренцевская форма пика.

Вид функций $g(x)$ и $f(x)$ заранее неизвестен, однако вариант 1 из таблицы 14 дает максимальное расчетное значение физического уширения $\beta_{max}=(B^2-b^2)^{1/2}$, а вариант 3 – минимальное значение $\beta_{min}=B-b$. Для упрощения расчетов можно пользоваться промежуточным вариантом 2:

$$\beta = [B - b + \sqrt{B - b}] / 2 \quad (49)$$

По тому, как меняется физическое уширение β с изменением брэгговского угла θ , можно установить причину уширения – ограниченный размер кристаллита или микроискажения решетки. Для этого проводят съемку и расчет β не для одной, а для двух линий 1, 2 образца (первая и вторая в дифракционном спектре). Если β пропорционально $\text{tg}\theta$, т.е. выполняется условие $\beta_2/\beta_1=\text{tg}\theta_2/\text{tg}\theta_1$, то имеет место микроискажение:

$$\beta = 4e \text{tg}\theta \quad (50)$$

где $e=\Delta d/d$ – микродеформация решетки по нормали к (hkl) (вариация межплоскостного расстояния d в пределах от $d-\Delta d$ до $d+\Delta d$). Если β пропорционально $\text{sec}\theta$ ($\text{sec}\theta=1/\text{cos}\theta$), т.е. $\beta_2/\beta_1=\text{sec}\theta_2/\text{sec}\theta_1$, то можно определить средний размер D_k кристаллитов (отдельных или зёрен поликристалла) по нормали к (hkl) в соответствии с уравнением Селякова-Шерера:

$$\beta = (K\lambda / D_k) \text{sec}\theta \quad (51)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, $K \approx 1$ – коэффициент формы частиц и индексов (hkl) .

2 ДИФРАКТОМЕТР «ДИФРЕЙ» И ЕГО ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Блок схема дифрактометра выглядит следующим образом:

Источник рентгеновского излучения → Приставка с образцом → Детектор → Блок преобразования сигналов → Аналого-цифровой преобразователь → Компьютер.

Источник рентгеновского излучения, приставка с образцом и детектор (рисунок 9) установлены на вертикальном оперативном столе. Источник излучения охлаждается проточной водой, т.к. рентгеновская трубка выделяет тепло при работе. В комплекте прибора рентгеновские трубки с анодами из Ti, Cr, Fe, Cu и соответствующие сменные β -фильтры. Для увеличения срока службы (ресурса) отпаянных детекторов может устанавливаться нейтральный фильтр, снижающий загрузку детектора – поток попадающих в детектор рентгеновских квантов. Например, для трубки с медным анодом фильтр из медной фольги толщиной 50 мкм снижает интенсивность проходящего пучка в пять раз. Устанавливается один из двух детекторов: линейный координационный детектор (ЛКД) или изогнутый координационный детектор (ИКД). Диапазон регистрации детекторов (ширина окна): ЛКД – 25° , ИКД – 40° . Линейный детектор имеет прямолинейное расположение ячеек и охватывает более узкий диапазон углов 2θ , характеризуется более высоким угловым разрешением и более высокой чувствительностью, чем ИКД. В области по краям детектора, за пределами центральной зоны шириной $\pm 6^\circ$, ЛКД несколько искажает форму пиков (снижение высоты при уширении). Таким образом, изогнутый детектор рекомендуется для обзорных дифрактограмм, а линейный – для более детального рассмотрения отдельных пиков (измерение уширения линий) и при малом количестве исследуемой фазы (тонкие покрытия, пленки и т.п.). ЛКД и ИКД каждый имеют 4096 ячеек (каналов), так что дифрактограмма записывается в виде первичного спектра $J(N)$:

- по оси абсцисс – номер канала N ,
- по оси ординат – интенсивность излучения J (количество импульсов, пропорциональное числу зарегистрированных фотонов).

Для того, чтобы преобразовать первичный спектр $J(N)$ в собственно дифрактограмму $J(2\theta)$, проводят съемку вещества-эталоны и по эталонной дифрактограмме калибруют дифрактометр – строят зависимость угла 2θ от номера канала N . В качестве стандартного эталона используется порошок оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, дающий ряд четких узких линий в широком диапазоне углов 2θ . Эталонная дифрактограмма $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из базы данных PDF (карточка 10-173) приведена в Приложении на рисунке А.1.

Источник рентгеновского излучения и детектор (рисунок 9) могут перемещаться в вертикальной плоскости по окружности вокруг образца, они фиксируются в заданном положении винтами. Углы установки источника α и детектора β_0 считываются по шкалам на дисках. Для данного прибора диапазон углов съемки $2\theta = \alpha + \beta$ рассчитывается следующим образом:

- а) для ЛКД от $\alpha + \beta_0 - 11^\circ$ до $\alpha + \beta_0 + 14^\circ$ (ширина диапазона 25°),
- б) для ИКД от $\alpha + \beta_0 - 15^\circ$ до $\alpha + \beta_0 + 25^\circ$ (ширина диапазона 40°).

Угол установки источника α определяет область, недоступную для съемки (регистрация невозможна в области $2\theta < \alpha$). Для одной и той же области измерений 2θ можно, в принципе, менять совместно углы установки источника и детектора α и β_0 , сохраняя постоянной их сумму $\alpha + \beta_0$, однако наилучшее разрешение получается при симметричной установке ($\alpha \approx \beta_0$). Прибор позволяет проводить съемку в диапазоне углов 2θ от $\approx 15^\circ$ до $140 \dots 150^\circ$. Предел допускаемой абсолютной погрешности по углу 2θ – $0,08^\circ$, дрейф показаний за 8 часов работы прибора – $0,03^\circ$.

При съемке с порошкообразных образцов включается вращение кюветы образца (рисунок 9) для лучшего усреднения положения частиц порошка относительно падающего

луча. Подготовка порошкообразного образца для съемки заключается в равномерном заполнении кюветы из оргстекла (поз.7 на рисунке 9) порошком с уплотнением порошка и выравниванием плоскости засыпки по краю кюветы при помощи стеклянной пластины. Помимо приставки для порошков, прибор укомплектован также приставками для проволочных и для плоских образцов.

2.1 Порядок работы на дифрактометре «Дифрей»:

- 1) При необходимости заменить рентгеновскую трубку, детектор, приставку образца.
- 2) Подать воду охлаждения.
- 3) Включить электропитание дифрактометра (тумблер “сеть”) и компьютера.
- 4) Установить образец, включить вращение, закрыть крышку прибора.
- 5) Включить рентгеновский источник (высокое напряжение).
- 6) Зарегистрировать дифрактограмму: управление ведется с компьютера в окне программы RW7.
- 7) По истечении времени съемки выключить рентгеновский источник и вращение образца.
- 8) Извлечь образец, заменить на новый, провести операции п.4-7.
- 9) По окончании работ выключить питание дифрактометра и компьютера, отключить воду.

Прибор имеет блокировочный выключатель, отключающий рентгеновский источник, если не закрыта защитная крышка прибора.

Обычно первоначально проводится съемка дифрактограммы эталона и калибровка по узлам, а затем – съемка серии исследуемых образцов. После перемещения источника, детектора, замены приставки или длительного перерыва в работе необходимо проводить калибровку по эталону заново.

При замене детектора необходимо переключить тумблер и переставить разъемы, расположенные под крышкой на оперативном столе, а также переключить тумблер на задней панели прибора. Перед заменой рентгеновской трубки необходимо отсоединить на задней панели прибора штуцеры подвода/отвода воды и продуть коммуникации воздухом из микрокомпрессора. Перестановка детектора и рентгеновской трубки производится только при отключенном электропитании дифрактометра.

2.2 Запись и обработка дифрактограмм в программе RW7

Первичный спектр $J(N)$ записывается в файл *.pte формата DOS: интенсивность в каждом канале представлена в виде целого числа на одной строке. В один файл *.pte записывается две дифрактограммы, т.е. каждый файл содержит $2 \times 4096 = 8192$ строки. Никакой сопроводительной информации файл не содержит.

Обработанный (суммарный) спектр $J(2\theta)$ сохраняется в файл *.fwn формата Windows. Файл *.fwn содержит одну дифрактограмму, в том числе исходный первичный спектр $J(N)$, комментарии, результаты обработки спектров (разметка пиков, сглаживание, сшивка, таблица пиков). Обработанный спектр может быть импортирован в документ Excel или Word (см. таблицу 15).

В файле конфигурации *.ini записаны настройки регистрации и обработки спектров.

Основные команды из окон программы RW7 представлены в таблице 15. В таблице 16 указаны способы обработки спектров при помощи мыши.

Программа RW7 имеет два основных окна: первичных спектров и обработанных спектров – см. рисунки Б.1, Б.2. В окне первичного спектра таблица пиков расположена справа от графика, а в окне обработанного спектра – под графиком. Комментарии (название образца, условия съемки) вписываются в строки над таблицами пиков. В окне

первичного спектра по команде “Старт” записывается исходный спектр, при необходимости проводится сглаживание, поиск пиков. Время регистрации дифрактограммы в секундах задается в строке над кнопкой “Сброс”. Разметка пиков обозначается вертикальными чертами на графике и сопровождается заполнением числами таблицы пиков (положение пика по номеру канала, высота пика, положение пика в координатах 2θ по действующей калибровке, расчетное межплоскостное расстояние d для данного пика). При неудовлетворительном результате автоматического поиска пиков (“Обработка первичный”-> “Разметить пики”) проводится ручная коррекция мышью (Shift+левая кнопка, курсор вблизи предполагаемого пика). Для удаления неверной отметки пика курсор наводится на данную отметку на графике либо на нужную строку в таблице, по команде мышью “Shift+левая кнопка” появляется запрос на удаление данной отметки, который надо подтвердить или отменить.

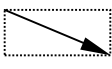
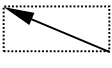
Таблица 15 – Основные команды программы RW7

№	С панели всплывающих меню	Кнопкой	Действие
1	Файл->Открыть		Открытие ранее сохраненного файла дифрактограммы *.pte или *.fwn
2	Файл->Сохранить		Сохранение файла *.pte или *.fwn
3	Файл->Экспорт	—	Экспорт файла *.fwn в формат *.dat
4	Настройки->Изменить		Изменение времени набора, параметров обработки спектра
5	Настройки->Изменить <i>Параметры установки</i>	—	Задание времени набора. Указание типа рентгеновского источника
6	Настройки->Изменить <i>Параметры расчета</i> Не обрабатывать в начале Не обрабатывать в конце Точек для параболы Точек для поиска max Критерий поиска пиков Число десятичных знаков (угол) (d) (отн. интенсивность)	—	Задание числа каналов в начале и в конце первичного спектра, не учитываемых при переводе в обработанный спектр Параметры поиска пиков в первичном спектре Форма записи чисел 2θ , d , J в таблице пиков
7	Настройки->Изменить <i>Параметры сглаживания</i>	—	Задание способа и параметров сглаживания первичного спектра
8	Набор->Старт	Старт	Старт съемки дифрактограммы
9	Набор->Стоп	Стоп	Остановка съемки дифрактограммы
10	Калибровка->Изменить узлы	—	Калибровка первичного спектра путем ввода угловых координат нескольких точек по дифрактограмме эталона
11	Настройки->Сделать системными	—	Сохранение калибровки по узлам
12	Калибровка->По одной линии		Корректировка калибровки путем линейного сдвига (по одной линии эталона)
13	Обработка(первичный)->		Операции с первичным спектром $J(N)$
14	Суммарный спектр->		Операции с обработанным спектром $J(2\theta)$
15	Обработка(первичный)-> Удалить спектр	Удалить спектр	Удаление записанной дифрактограммы

Продолжение таблицы 15

№	С панели всплывающих меню	Кнопкой	Действие
16	Обработка(первичный)-> Сгладить		Сглаживание первичного спектра
17	Обработка(первичный)-> Разметить пики		Поиск пиков в первичном спектре
18	Суммарный спектр-> Создать		Конвертация первичного спектра в обработанный
19	Суммарный спектр-> Удалить		Удаление обработанного спектра при сохранении первичного
20	Суммарный спектр-> Вычесть фон	—	Вычитание интенсивности фона в обработанном спектре
21	Отчет->Документ Word	W	Запись одного обработанного спектра вместе с таблицей пиков в файл *.doc
22	Справка->Помощь	?	Вызов справки по программе RW7
23	—	↓	Увеличение вдвое масштаба спектра по оси ординат
24	—	↑	Уменьшение вдвое масштаба спектра по оси ординат
25	—	A	Возврат к исходному масштабу спектра по оси ординат
26	—	log	Переход к логарифмическому масштабу по оси ординат и обратно

Таблица 16 – Управление мышью в программе RW7

Команда	Первичный спектр	Обработанный спектр
Alt + лев. Alt + прав.	обрабатываемый диапазон углов	переопределение границ пика
Shift + лев. Shift + прав.	поиск пика —	границы нового пика
Ctrl + лев.	вычитание из спектра интенсивности	
Ctrl + прав.	—	добавление точки в линию фона
перемещение курсора + прав.	линейный сдвиг спектра	
 + лев.	увеличение выбранного участка спектра	
 + лев.	возврат к целому исходному спектру	

После разметки может быть проведена полная калибровка (“Калибровка”-> “Изменить узлы”, рисунок Б.5) – в случае съемки эталона, либо корректирующая калибровка по одной линии (“Калибровка”-> “По одной линии”, рисунок Б.6) – в случае, если в дифрактограмме имеется хотя бы одна линия с известной координатой 2θ (когда в образце присутствует кроме определяемого также эталонное вещество). Затем по команде “Суммарный спектр”-> “Создать” первичный спектр $J(N)$ преобразуется в обработанный $J(2\theta)$; с закладки “Первичные спектры” следует перейти на “Обработанные спектры”. В окне обработанных спектров возникает автоматически размеченная дифрактограмма.

Результаты автоматической разметки можно удалить и провести разметку частично или целиком вручную. Имеющийся пик выделяется как активный указанием курсором на графике или строки в таблице (левый щелчок мышью). Разметка активного пика удаляется нажатием клавиши Del. Снятие галочек в ряду “Спектр”, “Фон”, “Границы пиков”, “Активный пик” не удаляет эти компоненты, а делает их невидимыми.

Таблица пиков обработанного спектра имеет следующий вид:

Таблица пиков

№	2teta	d	Интенс. полная	Над фоном	Левая	Правая	Относит. интенс.	Лауэ п/ш	п/ш
---	-------	---	----------------	-----------	-------	--------	------------------	----------	-----

№ – порядковый номер пика

2teta – положение пика 2θ , °

d – соответствующее пику межплоскостное расстояние кристалла, отнесенное к порядку рефлекса d/n , Å

Интенс.полная – площадь пика от нулевой линии (сумма интенсивностей $\sum J_i$ по всем каналам i от левой до правой границы пика, импульсов)

Над фоном – площадь пика над линией фона

Левая – левая граница пика, ° 2θ

Правая – правая граница пика, ° 2θ

Относит.интенс. – интенсивность пика относительно самого сильного пика в спектре, %

Лауэ п/ш – ширина пика по Лауэ (площадь пика, деленная на его высоту) B , ° 2θ

п/ш – полная ширина пика на полувысоте w , ° 2θ

Рисунок 20 – Таблица пиков обработанного спектра

При правом щелчке мышью по таблице пиков обработанного спектра всплывает меню для активного пика:

Таблица 17 – Меню обработки отдельного пика программы RW7

Пункт меню	Действие	Результат
Показать A1/A2	Разделение пика на компоненты дублета α_1 и α_2	спектры дублета и компонентов в отдельном окне – рисунок Б.8
Пик по ЦТ	Расчет положения дублета по центру тяжести $2\theta_{цт}$	число вписывается в ячейку “2teta”
Пик по A1	Расчет положения вершины компонента α_1	
Пик по max	Расчет положения вершины дублета (уточнение по вписанной параболе)	

В итоге дифрактограмму образца необходимо сохранить как файл *.fwn. Отчет по дифрактограмме в виде рисунка с таблицей пиков выводится в виде документа Word (см. таблицу 15, п.21). При желании дифрактограмму в виде двух столбцов чисел 2θ и J можно экспортировать в файл *.dat (таблица 15, п.3; рисунок Б.7) и работать с ней (редактировать в графическом виде) далее в программах Excel или Origin. Открытие полученного файла *.dat в Excel производится следующим образом:

Запуск -> Программы -> Excel -> Файл -> Открыть -> Тип файлов: Все файлы *.* -> указать файл *.dat -> Открыть -> Мастер текстов(импорт): фиксированной ширины -> Далее -> Далее -> Готово.

2.3 Погрешности измерений в рентгенодифракционных спектрах

При измерениях параметров дифракционных пиков – положения, интенсивности, ширины – возникают погрешности (ошибки). Одни из них присущи дифрактометрам всех типов, другие, специфические, характерны для приборов с координационным детектором. Рассмотрим их, начиная с более универсальных.

2.3.1 Флуктуации счета импульсов. Распределение во времени числа фотонов, поступающих в детектор и далее регистрируемых в виде электрических импульсов, носит вероятностный (статистический) характер. Если за время набора спектра T интенсивность сигнала (т.е. число импульсов) в i -ом канале составила J , то абсолютная ошибка этой величины (стандартное отклонение) δJ равна \sqrt{J} :

$$\delta J = \sqrt{J} \quad (52)$$

Иллюстрация дана на рисунках 21, 22. На рисунке 21 представлены результаты качественного рентгенофазового анализа оксида иттрия. Съемка проведена на $\text{Cu-K}\alpha$ излучении через медный фильтр толщиной 50 мкм с изогнутым детектором, углы установки источника $\alpha=15^\circ$ и детектора 31° , время набора 300 с. На сглаженном дифракционном спектре проведена линия фона (интенсивность фона $J_\phi=30\dots40$ импульсов), вертикальные маркеры выставлены по положению пиков. Приведена таблица пиков – правые 6 столбцов, которые сопоставлены со сведениями из базы данных (2 столбца слева из карточки PDF 5-574), т.е. образец идентифицирован как Y_2O_3 кубической сингонии, пространственная группа симметрии $I213$. На рисунке 22а дан участок дифракционного спектра без сглаживания. Расчет по уравнению (52) для уровня фона $J_\phi=30$ дает значение $\delta J_\phi=6$. Действительно, как видно из рисунка 22а, размах колебаний шума в области 2θ около 68° соответствует расчетной величине $2\delta J_\phi=12$. В районе максимума пика при $2\theta=57,65^\circ$, где полная высота пика $J=222$, шум выше, и расчет по (49) дает $\delta J=\sqrt{222}=15$. На рисунке вертикальными стрелками около пика отмечен диапазон 222 ± 15 . Как видно, в пределах, близких к этому диапазону, колеблется интенсивность в максимуме пика.

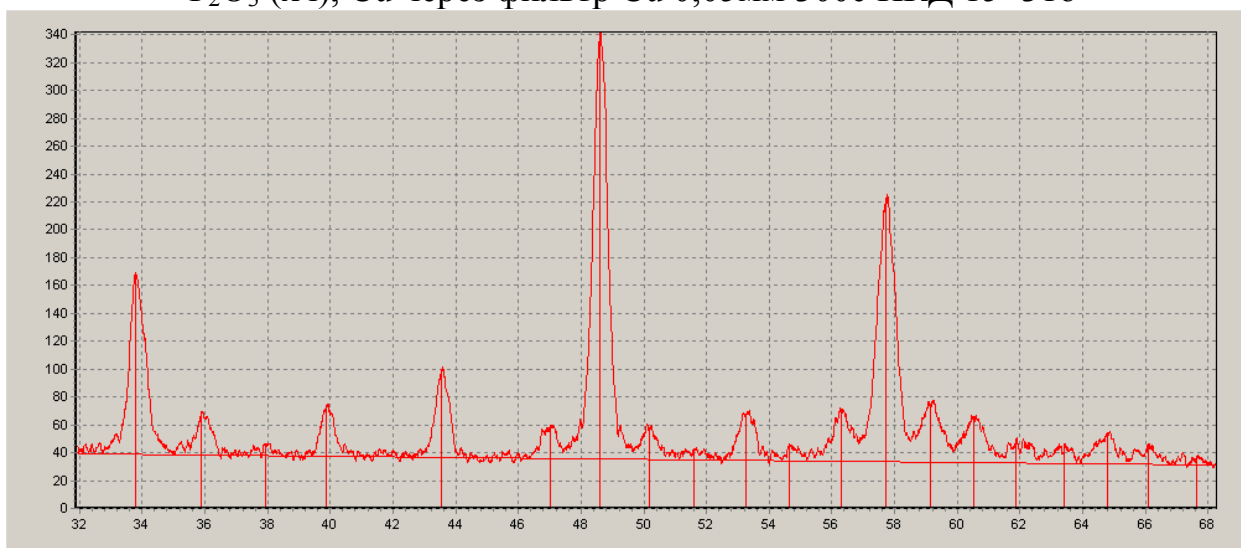
Дифракционный пик интенсивностью J_n можно обнаружить, если он превышает флуктуации фона, равные \sqrt{J} :

$$J_n > \sqrt{J_\phi} \quad (53)$$

Выражение (53) дает *предел чувствительности* измерений в дифракционном спектре. Из рисунков 21, 22 видно, что минимальная интенсивность над фоном различимого пика составляет 7 импульсов (пик №20 около $2\theta=67,7^\circ$) при расчетном значении предела чувствительности $\sqrt{J_\phi}=\sqrt{30}=6$ импульсов. Пики меньшей интенсивности (которые, возможно, присутствуют, а, возможно, отсутствуют при 2θ около $41,5^\circ$ и $45,5^\circ$) на дифрактограмме не разрешаются.

Из рисунка 21 видно, что ошибка измерения интенсивности связана с погрешностью определения таких параметров пика, как его положение и ширина, поскольку при снижении интенсивности пика искажается его форма. Сравнивая таблицу пиков образца с таблицей PDF 5-574 можно заметить, что расхождение в положении пиков образца и эталона в основном не превышает погрешности дифрактометра $0,1^\circ$ ($|2\theta_{\text{образец}} - 2\theta_{\text{эталон}}| < 0,1^\circ$). Однако для слабых пиков №6, 12, 17, 18, 19, относительная интенсивность которых $\approx < 10\%$ наблюдается расхождение в положении пиков образца и эталона больше, чем паспортная погрешность дифрактометра $0,1^\circ$. Последнее, по всей видимости, связано не с различиями кристаллической структуры образца и эталона, а со статистической ошибкой счета при малых интенсивностях пиков.

Y₂O₃ (хч), Cu через фильтр Cu 0,05мм 300с ИКД 15+31о



5-574 I							
Y ₂ O ₃ куб. I213							
2θ, °	J, %	№	2teta	d	Интенс. полная	Над фоном	Отн.инт.
20,46	16						
29,18	100						
33,80	30	1	33.81	2.651	166	127	42
35,92	7	2	35.93	2.499	69	30	10
37,93	1	3	37.97	2.369	46	8	3
39,87	8	4	39.91	2.259	73	36	12
43,51	12	5	43.57	2.077	99	62	20
46,93	3	6	47.05	1.931	60	24	8
48,58	46	7	48.62	1.872	342	306	100
50,18	2	8	50.22	1.817	57	22	7
51,67	1	9	51.65	1.769	42	7	2
53,26	5	10	53.29	1.719	68	34	11
54,74	1	11	54.69	1.678	45	11	3
56,23	4	12	56.34	1.633	72	38	12
57,65	31	13	57.74	1.597	222	188	61
59,11	7	14	59.17	1.561	73	40	13
60,47	5	15	60.55	1.529	63	30	10
61,90	2	16	61.89	1.499	50	17	6
63,26	1	17	63.46	1.466	46	14	5
64,58	3	18	64.84	1.438	54	23	7
65,92	2	19	66.13	1.413	46	15	5
		20	67.69	1.384	38	7	2

Рисунок 21 – Дифракционный спектр образца оксида иттрия после сглаживания и корректировки линии фона. Таблица пиков образца, слева добавлены столбцы 2θ, J идентификации по карточке PDF 5-574

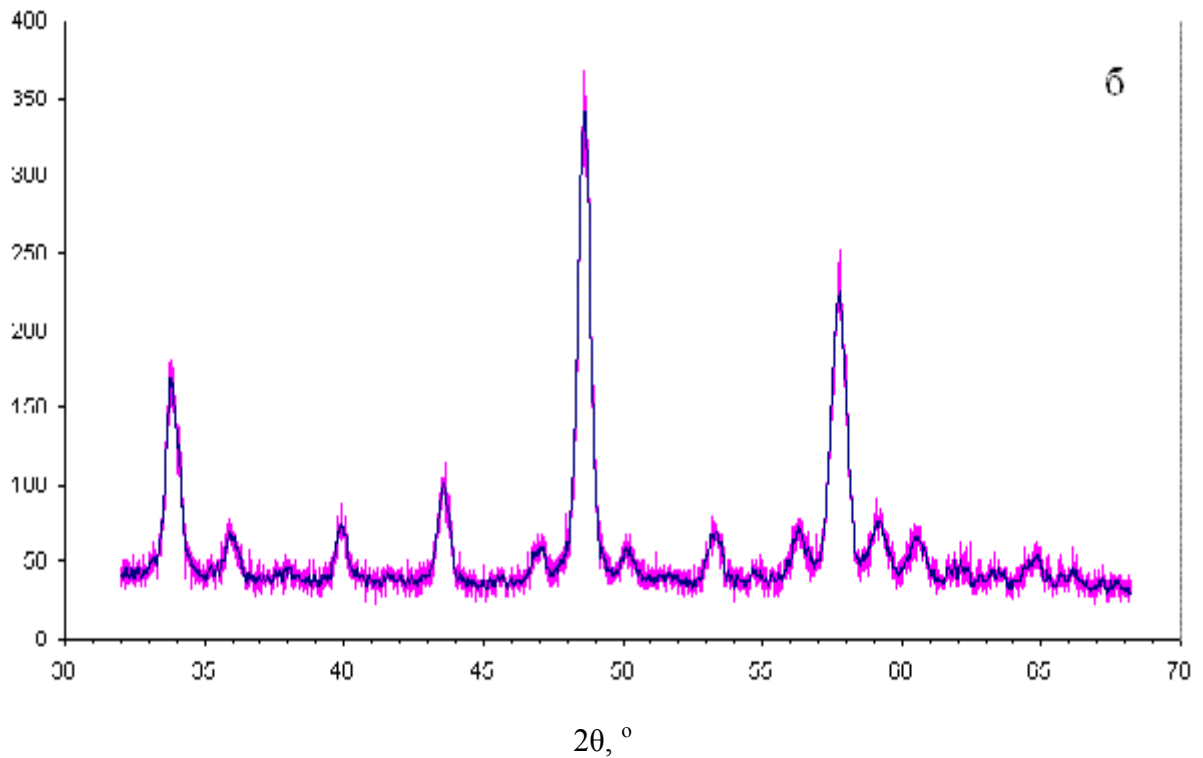
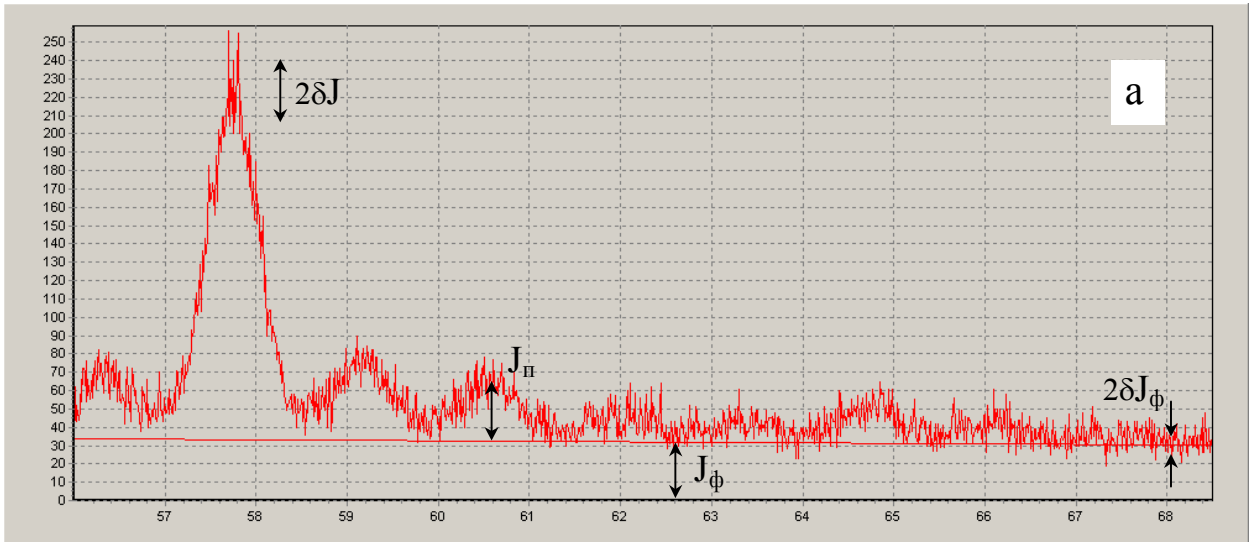


Рисунок 22 – Дифракционный спектр образца оксида иттрия (см. рисунок 21):
 а – участок $2\theta=56\dots68,5^\circ$ без сглаживания; б – вся дифрактограмма, на исходный несглаженный спектр (светлая линия) наложен спектр после сглаживания (темная линия)

Введем критерий чувствительности ks

$$ks = \frac{J_n}{\sqrt{J_\phi}} \quad (54)$$

Тогда условие разрешения пика запишется как $ks > 1$. Рассмотрим, как *время набора* дифракционного спектра влияет на чувствительность. $J_n = j_n \cdot T$, $J_\phi = j_\phi \cdot T$, где j_n и j_ϕ – скорости счета импульсов пика и фона, импульсов в секунду. Тогда $ks = (j_n T) / (j_\phi T)^{1/2}$ и

$$ks = \text{Const} \sqrt{T} \quad (55)$$

т.е. чувствительность пропорциональна квадратному корню из времени набора спектра. Например, при удвоении времени набора T критерий чувствительности ks вырастет в 1,4 раза.

2.3.2 Флуктуации числа отражающих кристаллитов. Если снимать один и тот же порошковый образец, каждый раз заново набивая его в кювету, то обнаружатся колебания в интенсивности рефлексов. Воспроизводимость будет тем хуже, чем крупнее кристаллиты и чем меньше облучаемый объем образца, т.е. чем меньше кристаллитов попадает в отражающее положение (см. 1.6 Размер частиц и кристаллитов. Порошки). Улучшения воспроизводимости можно добиться следующими мерами.

а) Вращение образца. По умолчанию вращение используется для порошковых образцов; вращение следует включать и для поликристаллических компактных или пленочных образцов, если специально не исследуется текстура.

б) Увеличение площади поверхности образца, облучаемой первичным пучком. Этого можно достичь

- уменьшая угол падения пучка α (рисунок 9, 12: обычно угол установки источника составляет 15° , что обеспечивает достаточную площадь облучения поверхности образца, примерно 10 мм^2 при минимальной ширине щелей источника $0,25 \text{ мм}$);

- увеличивая размер щелей источника (в комплекте “Дифрея” имеются щели шириной $0,5$ и 1 мм , однако, как правило, они не используются, т.к. увеличение ширины щелей ухудшает фокусировку – возрастает ширина пиков и снижается разрешение по углу 2θ).

в) Увеличение глубины проникновения рентгеновского излучения в образец. Может быть достигнуто путем замены рентгеновской трубки источника на дающую излучение другой длины волны, с меньшим коэффициентом поглощения для данного образца.

г) Измельчение образца – уменьшение размера частиц, кристаллитов (путем перемалывания в мельнице, дробления в ступке и т.п.).

2.3.3 Смещение положения поверхности образца по вертикальной оси (рисунок 9) вызывает ошибку измерения 2θ . Если порошок засыпан в кювету ниже уровня среза (бортика), то на дифрактограмме пики сместятся влево (углы 2θ будут занижены). Если порошок образца набит в кювету выше бортика, то пики в дифракционном спектре сместятся вправо (в сторону больших углов 2θ). Поэтому набивку кювет порошком следует проводить весьма тщательно. Особенно большое значение имеет одинаковый размер всех кювет – высота от выступа, на котором лежит кювета, до верхнего среза. Во избежание систематической ошибки 2θ кюветы должны быть изготовлены с минимальным допустимым отклонением этого размера ($5 \pm 0,05 \text{ мм}$).

2.3.4 Дрейф чувствительности детектора по интенсивности. За 30 мин после включения “Дифрея” чувствительность детектора (т.е. высота пиков при съемке одного и того же образца) вырастает на $\sim 20\%$ по мере прогрева детектора. Поэтому необходимо соблюдать предварительный прогрев дифрактометра.

2.3.5 Дрейф калибровки детектора по углу 2θ . По мере прогрева детектора возможно также систематическое смещение пиков вправо на величину до $0,1-0,2^\circ$. Во избежание систематических ошибок измерения 2θ и J , связанных с дрейфом, необходимо проводить съемку на приборе в последовательности:

- прогрев дифрактометра;
- съемка эталона ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), калибровка по узлам 2θ ;
- съемка серии образцов;
- повторная съемка эталона для проверки сходимости калибровки.

Следует учитывать, что изогнутый детектор обладает менее стабильными характеристиками, чем линейный (более подвержен дрейфу показаний).

3 ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

3.1 Качественный рентгенофазовый анализ порошкового образца

3.1.1 Цель работы

– получить навыки съемки и обработки дифракционных спектров на приборе «Дифрей», работы с базой данных порошковых эталонных дифрактограмм PDF.

3.1.2 Приборы и материалы:

- дифрактометр «Дифрей» с компьютером;
- стекло покровное $2 \times 5 \times 0,1$ см, шпатель, пинцет, вата медицинская, калька, этанол;
- порошок образца (≈ 200 мг).

3.1.3 Порядок работы.

Установить необходимые рентгеновскую трубку, детектор (см. 2.). Как правило, для качественного анализа используются трубка с медным анодом, β -фильтр, изогнутый детектор ИКД.

Включить дифрактометр и компьютер. Установить необходимые углы источника α и детектора β_0 . Обычно требуется съемка в диапазоне $20-60^\circ$. Как правило, источник выставлен на угле $\alpha=15^\circ$, а для изменения диапазона съемки перемещают только детектор.

Заполнить кювету из оргстекла глубиной 1 мм порошком образца: поставить кювету на лист кальки $\approx 10 \times 10$ см, насыпать шпателем в углубление порошок, уплотнить и выровнять порошок по срезу кюветы стеклянной пластиной. Порошок, попавший на наружные стенки кюветы, удалить. Установить кювету с образцом в приставку вращения дифрактометра. Включить вращение кюветы. Закрыть крышку дифрактометра. Включить источник рентгеновского излучения. Через 10-15 с включить набор спектра (“Старт”) с компьютера. Ввести в компьютер паспорт образца – название образца и условия съемки (трубка – время набора – детектор – углы $\alpha+\beta_0$), например:

“эталон Al_2O_3 , Cu 300с ИКД 15+23о”, или “алмаз/Мо 1мкм, Cu 300с ИКД 15+23о”.

По истечении времени набора выключить рентгеновский источник и вращение. Провести обработку первичного спектра:

- сглаживание,
- поиск пиков,
- калибровку по узлам или корректировку калибровки по одной линии (при необходимости).

Перевести дифрактограмму в формат (окно) вторичного спектра $2\theta - J$. Обработать вторичный спектр:

- уточнить разметку пиков (количество пиков, их границы),
- откорректировать линию фона (при необходимости),
- сохранить файл в формате Windows *.fwp, имя файла взять из паспорта образца,
- перевести дифрактограмму и таблицу пиков в документ Word *.doc,
- в документе Word занести дату съемки, откорректировать таблицу пиков – привести к сжатому виду (удалить столбцы абсолютных интенсивностей, границ пиков, ширины пиков), отформатировать таблицу (автоподбор по содержимому),
- переписать таблицу пиков экспериментальной дифрактограммы в рабочий журнал.

Для качественного анализа проводится разметка маркерами по вершинам пиков (левая граница пика совпадает с правой, ширина пиков индицируется как нулевая), при этом в таблице пиков выводятся значения амплитудной интенсивности – высоты пиков.

Провести идентификацию образца по базе данных порошковых эталонных дифрактограмм (см. 1.11 Качественный фазовый анализ): подобрать карточки, наиболее

совпадающие с опытной дифрактограммой. Предпочтительно использовать карточки, полученные с тем же материалом анода трубки, что и опытная дифрактограмма, а также отбирать карточки высокой степени достоверности (*). После открытия каждой карточки корректировать эталонную таблицу пиков на длину волны излучения, при которой проведена съемка на «Дифрее» (1,54181 Å для Cu-K α). Занести в рабочий журнал данные из одной (двух) карточек, наиболее близких к опытному спектру – дописать правее опытных данных столбцы эталона, соблюдая по строкам соответствие идентифицированных линий (количественное по 2θ , качественное – по J). Совпадение по углам 2θ считается хорошим, если разница в положении опытного и эталонного пика составит менее $0,1^\circ$ (погрешность прибора). При полном совпадении в диапазоне съемки 2θ образца должны регистрироваться все линии эталона. Можно считать, что интенсивности совпадают, если совпадает положение сильнейшей линии (J=100 %) и более-менее сходна картина распределения интенсивностей по остальным пикам.

Оформить результаты идентификации в электронном виде в документ Word, дополнив опытную таблицу пиков эталонными данными – см. ниже. В таблицу заносят все рефлексы эталона, попавшие в диапазон съемки. При несоответствии положений линий образца и эталона эти линии вписывают на разных строках.

Сделать выводы по проведенному качественному анализу (надежность идентификации образца, возможные причины расхождения между эталонной и опытной дифрактограммой при наличии такового, структура образца).

Извлечь кювету с образцом из дифрактометра, высыпать порошок, очистить кювету, протерев её ватой, слегка смоченной спиртом. Аналогично очистить стеклянную пластину и шпатель.

3.1.4 Содержание работы

Провести съемку эталона (порошка α -Al₂O₃), при необходимости изменить калибровку по узлам, иначе выполнить калибровку по одной линии. Записать калибровку в рабочий журнал. С использованием этой калибровки отснять несколько образцов, провести обработку их дифракционных спектров, качественный анализ (идентификацию по базе данных).

3.1.5 Оформление результатов работы

В лабораторном журнале:

- нарисовать схему съемки (источник – приставка – детектор),
- рассчитать диапазон угла съемки 2θ ,
- зафиксировать условия съемки (тип трубки, время набора, детектор, углы установки),
- записать данные калибровки (канал – угол 2θ),
- занести название образца, таблицу пиков образца
| № пика | $2\theta, ^\circ$ | d/n, Å | J, % |
- после идентификации дополнить её таблицей линий эталона
| $2\theta, ^\circ$ | d/n, Å | J, % | HKL |

В электронном виде оформить результаты по следующему образцу.

Пример 1.

Образец: порошок карбида кремния марки 7М.

Съемка: Cu-K α , фильтр Cu 50 мкм, 300 с, ЛКД, $15+23^\circ$.

Результат: образец идентифицирован как карбид кремния гексагональной модификации α -SiC (совпадение с карточкой PDF 31-1232 в пределах погрешности измерений $2\theta < 0,1^\circ$).

Пример 2.

Образец: зернистый носитель оксида алюминия марки АОА-1-500В.

Съемка: Cu-K α , фильтр Cu 50 мкм, 300 с, ИКД, 15+18° и 15+57°.

Результат: Выполнено две съемки в диапазонах угла 2 θ 17-59° и 56-98°; данные представлены после сшивки спектров в точке 56°. Наблюдаются только сильно размытые уширенные пики, т.е. степень кристалличности образца низкая. Положение рефлексов соответствует структуре γ -Al₂O₃ кубической сингонии (PDF 10-425).

Пример 3.

Образец: порошок люминофора сульфида стронция, легированного празеодимом.

Съемка: Cu-K α , 300 с, ЛКД, 15+18°.

Результат: Образец состоит из SrS кубической модификации, содержит примеси на уровне порядка 1% (относительная интенсивность пиков примеси). Основная часть примеси идентифицирована как сульфат стронция SrSO₄.

Пример 4.

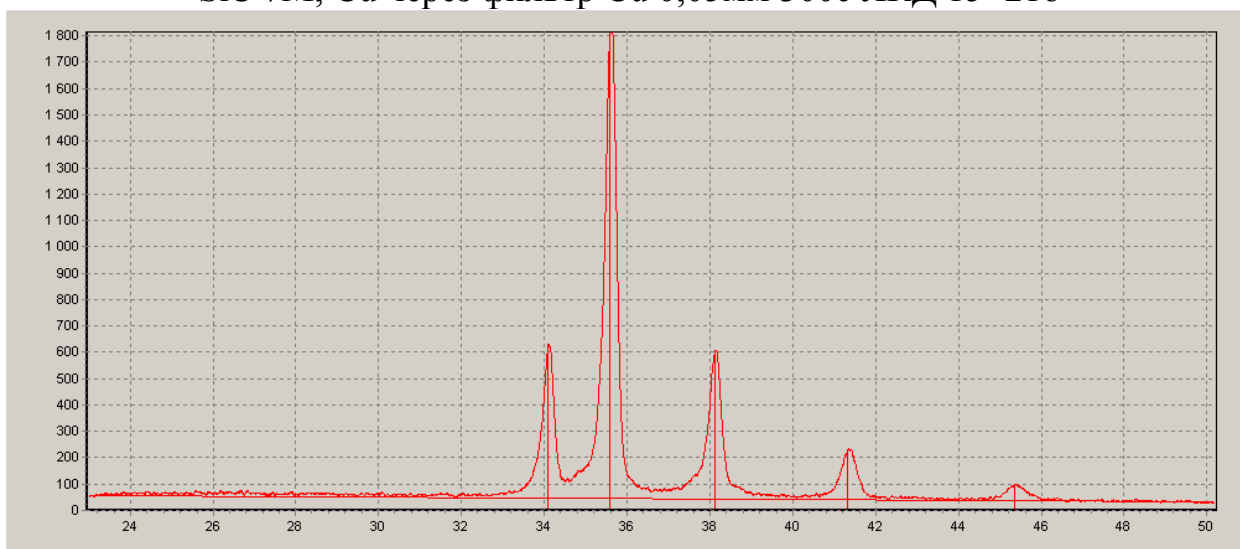
Образец: порошкообразный продукт реакции восстановления оксида вольфрама WO_x метаном при температуре 1000 °С.

Съемка: Cu-K α , 300 с, ИКД, 15+23°.

Результат: образец состоит из металлического вольфрама, полукарбида вольфрама W₂C и монокарбида вольфрама WC в сопоставимых количествах.

Пример 1

SiC 7M, Cu через фильтр Cu 0,05мм 300с ЛКД 15+21o

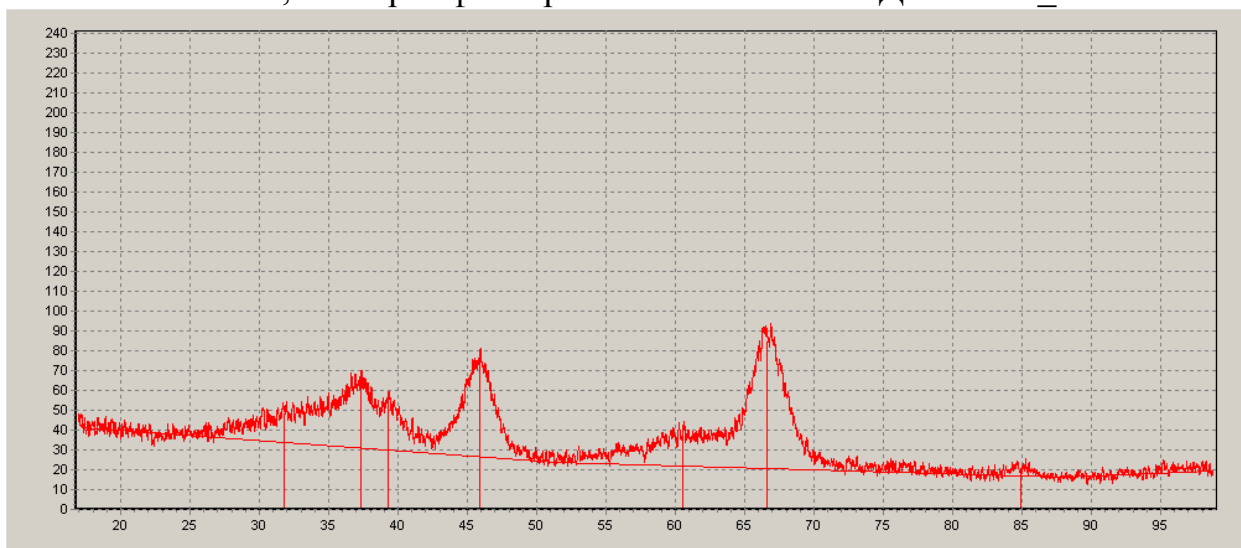


31-1232 I							
SiC гекс.							
2θ, °	d/n, Å	J, %	HKL	№	2teta	d	Отн.инт.
34,12	2,628	35	101	1	34.10	2.629	31
35,69	2,516	100	102	2	35.61	2.521	100
38,18	2,357	35	103	3	38.14	2.359	30
41,44	2,179	14	104	4	41.36	2.183	10
45,36	1,9993	5	105	5	45.38	1.998	4

Рисунок 23а – Образец оформления результатов качественного анализа

Пример 2

АОА-1-500В, Cu через фильтр Cu 50 мкм 300с ИКД 15+57о _ 15+18о

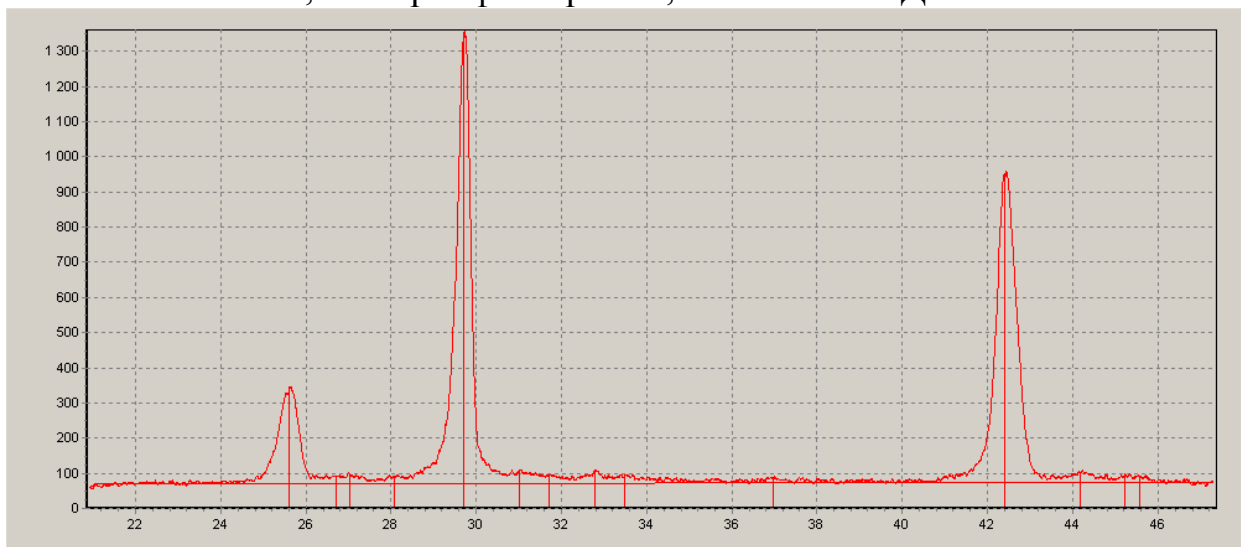


10-425 Al ₂ O ₃ куб.							
2θ, °	d/n, Å	J, %	HKL	№	2teta	d	Отн.инт.
19,47	4,56	40	111	–			
31,96	2,80	20	220	1	31.9	2.806	22
37,64	2,39	80	311	2	37.4	2.405	61
39,52	2,28	50	222	3	39.4	2.287	46
45,90	1,977	100	400	4	46.0	1.973	84
60,95	1,52	30	511	5	60.6	1.527	31
67,09	1,395	100	440	6	66.7	1.402	100
85,10	1,14	20	444	7	85.0	1.141	4
97,29	1,027	10	731	+			

Рисунок 236 – Образец оформления результатов качественного анализа

Пример 3

SrS:Pr, Cu через фильтр Cu 0,05мм 300с ЛКД 15+18o

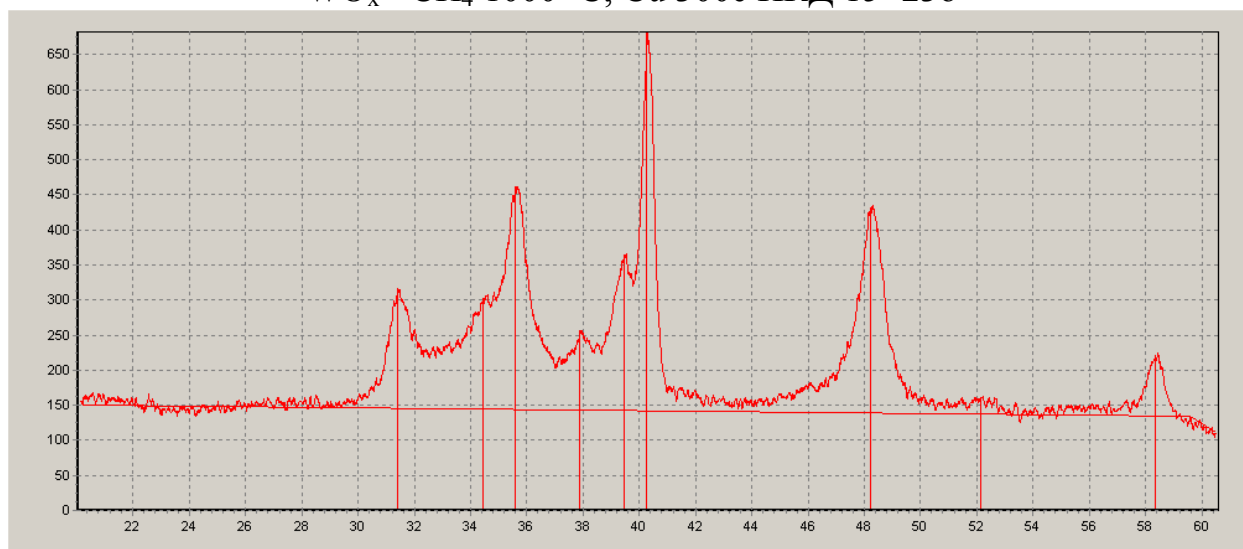


5-593* <i>SrSO₄</i> <i>орторомб.</i>		8-489* SrS куб.					
2θ, °	J, %	2θ, °	J, %	№	2teta	d	Отн.инт.
23,60	35			–			
25,95	30	25,61	30	1	25.63	3.475	21
				2	26.73	3.334	2
27,06	98			3	27.05	3.297	2
28,09	59			4	28.10	3.175	2
30,07	100	29,71	100	5	29.72	3.006	100
				6	31.05	2.880	3
				7	31.75	2.818	2
32,79	63			8	32.82	2.729	3
33,51	49			9	33.50	2.675	2
				10	37.00	2.429	1
42,21	25	42,46	50	11	42.43	2.131	68
44,29	55			12	44.22	2.048	2
44,38	57						
45,2	40			13	45.25	2.004	2
45,37	48			14	45.60	1.989	1

Рисунок 23в – Образец оформления результатов качественного анализа

Пример 4

$WO_x + CH_4$ 1000 °C, Cu 300с ИКД 15+23о



35-776* W ₂ C гекс.		25-1047* WC гекс.		4-806* W куб.					
2θ, °	J, %	2θ, °	J, %	2θ, °	J, %	№	2teta	d	Отн. инт.
		31,50	45			1	31.45	2.845	31
34,55	25					2	34.50	2.600	29
		35,66	100			3	35.64	2.519	59
38,06	22					4	37.94	2.371	21
39,60	100					5	39.50	2.282	41
				40,30	100	6	40.31	2.238	100
		48,31	100			7	48.28	1.885	54
52,34	17					8	52.20	1.752	4
				58,33	15	9	58.39	1.580	15

Рисунок 23г – Образец оформления результатов качественного анализа

3.2 Качественный рентгенофазовый анализ пленочного образца

3.2.1 Цель работы

– получить навыки съемки и обработки дифракционных спектров подложек и тонких пленок на приборе «Дифрей», работы с базой данных порошковых эталонных дифрактограмм PDF.

3.2.2 Приборы и материалы:

- дифрактометр «Дифрей» с компьютером;
- пинцет;
- исходная подложка (размер от 5×5 до 20×48 мм, толщина 0,5 или 1 мм);
- образцы подложек с нанесенными тонкими пленками.

Ниже представлены в качестве примера данные по пленкам оксида олова толщиной от ~10 до ~100 нм, нанесенные жидкофазным методом на стеклянные подложки.

В общем случае в качестве подложек могут использоваться пластины аморфного, поликристаллического или монокристаллического материала (например, стекло, поликор, кремний).

3.2.3 Порядок работы.

Установить линейный детектор ЛКД. Включить дифрактометр и компьютер.

Установить необходимые углы источника α и детектора β_0 (15° и 15°).

Установить кювету с порошковым эталоном (корунд Al_2O_3). Выполнить съемку дифрактограммы с вращением кюветы. Провести калибровку дифрактометра по узлам.

Установить держатель для вращения подложек с вкладышем на подложку толщиной 1 мм, положить туда подложку-эталон. В качестве эталона используется полированная пластина поликора (поликристаллический корунд Al_2O_3) толщиной 1 мм. Выполнить съемку дифрактограммы с вращением подложки. Провести корректировку калибровки по одной линии для устранения погрешности измерения 2θ , связанной с заменой порошковой кюветы на держатель подложек. Из-за текстуры интенсивности рефлексов в дифрактограммах подложки-эталона и порошка-эталона сильно различаются, однако положение линий не изменяется.

Установить в держатель для вращения подложек вкладыш на подложку толщиной 0,5 мм и образец исходной подложки. В качестве подложек используется силикатное полированное стекло толщиной 0,5 мм. Выполнить съемку дифрактограммы исходной подложки без пленки.

Провести съемку дифрактограмм серии образцов пленок на стеклянной подложке.

Дифракционные спектры исходной подложки и пленок на подложке экспортировать в файлы *.dat, затем – в таблицы Excel (см. 2.2). Представить дифрактограммы всех образцов на одном графике Excel со смещением по оси ординат.

Детали съемки и первичной обработки спектров – см.3.1.3.

3.2.4 Содержание работы

Провести калибровку дифрактометра по узлам с использованием порошкового эталона, после чего – корректировку калибровку по одной линии с использованием подложки-эталона. С использованием этой калибровки отснять сначала исходную подложку без пленки, затем образцы пленок на данной подложке, провести обработку их дифракционных спектров, качественный анализ (идентификацию по базе данных).

3.2.5 Оформление результатов работы

В лабораторном журнале:

- нарисовать схему съемки (источник – приставка – детектор),
- зафиксировать условия съемки (тип трубки, время набора, детектор, углы установки источника и детектора),
- записать данные калибровки (канал – угол 2θ),
- занести название образца, таблицу пиков образца
- после идентификации дополнить её таблицей линий эталона

В электронном виде оформить результаты по следующему образцу.

Подложки: натрий-кальций-силикатное стекло с двусторонней полировкой толщиной 0,5 мм, размер 20×48 мм.

Пленки: SnO₂ из жидкой фазы, толщина 10, 30 и 140 нм.

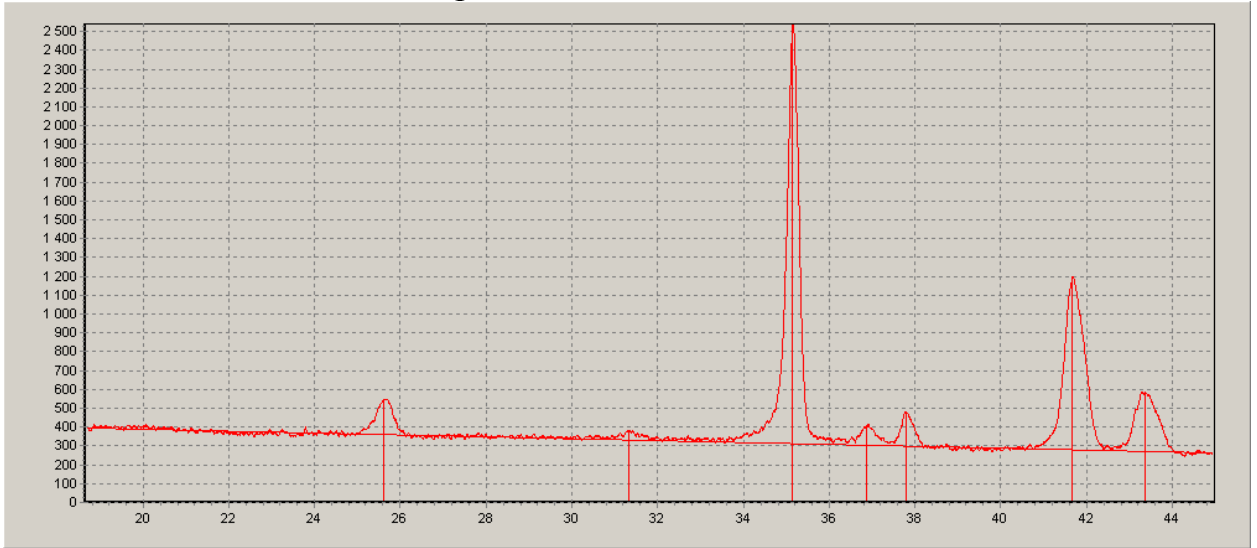
Съемка: Cu-K α , 300 с, ЛКД, 15+15°.

Результат:

пленка толщиной 10 нм аморфная (или, возможно, интенсивность сигнала пленки ниже предела чувствительности прибора); пленки толщиной 30 и 140 нм поликристаллические со структурой тетрагонального SnO₂.

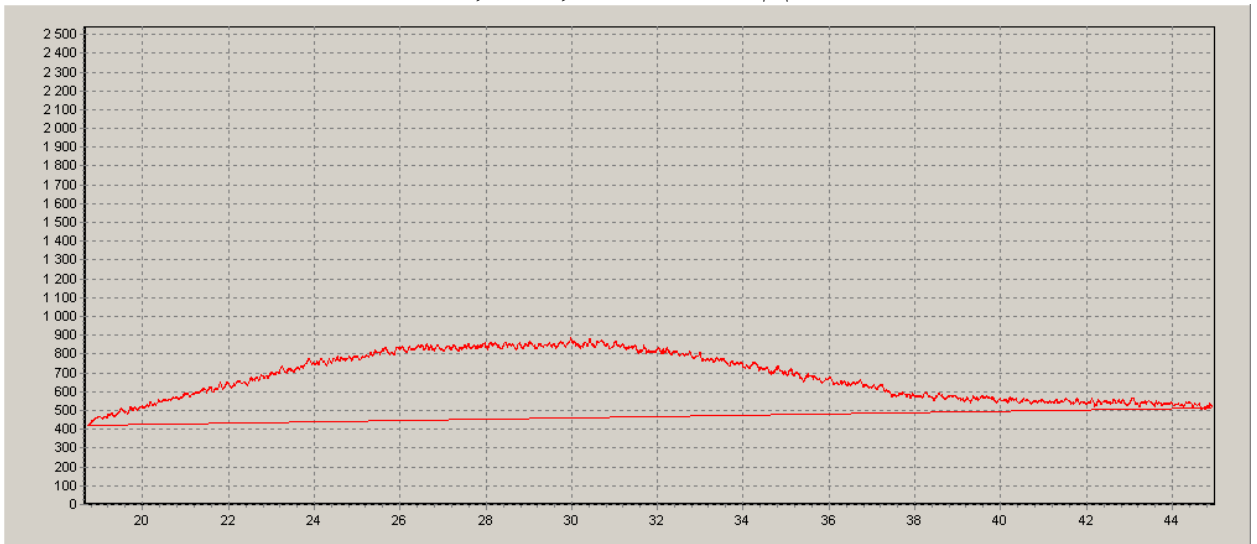
Из приведенного примера видно, что пленки не экранируют подложку: в дифракционных спектрах всех образцов наблюдается широкое гало в области 18-40°, соответствующее аморфному стеклу подложки. Интенсивность рефлексов тонкой пленки весьма низкая, так что просматриваются только одна-две наиболее сильных линии. Для наглядного сопоставления дифрактограммы исходной подложки и пленок на подложке приводят на одном графике (см. рисунок 24в).

поликор 1 мм, Cu 300с ЛКД 15+15о



10-173 I				
Al ₂ O ₃ ромбоэдр.				
2θ, °	J, %	№	2teta	Отн.инт.
25,60	75	1	25.66	8
		2	31.35	2
35,16	90	3	35.16	100
		4	36.90	5
37,82	40	5	37.81	8
41,72	1	6	41.70	41
43,40	100	7	43.39	14

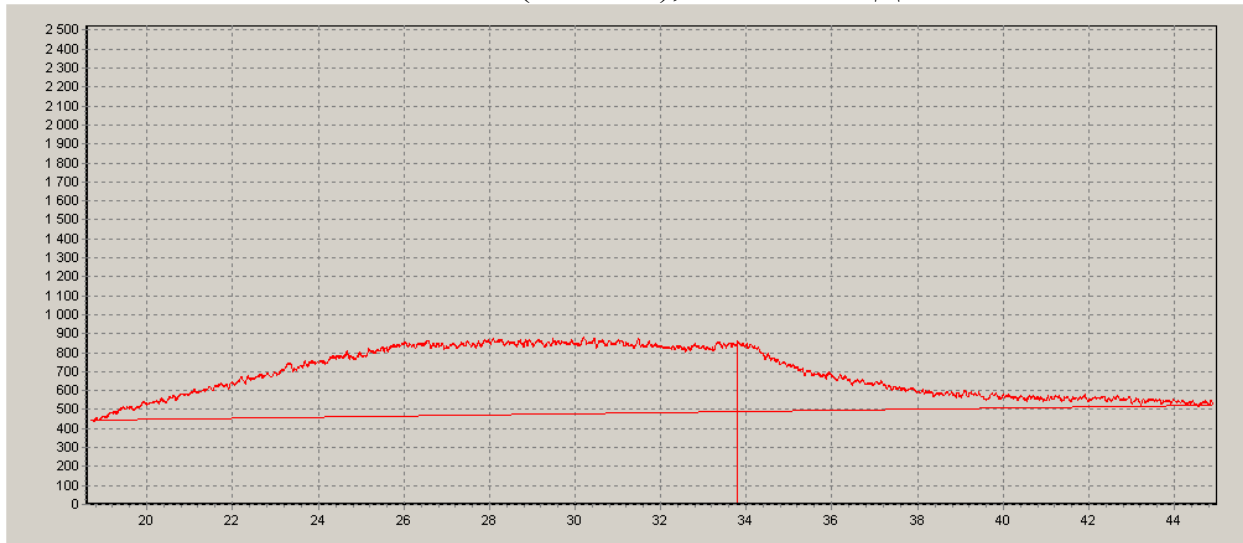
стекло 0,5 мм, Cu 300с ЛКД 15+15о



Дифрактограммы поликристаллической подложки-эталона (поликор) и исходной аморфной подложки без пленки (стекло)

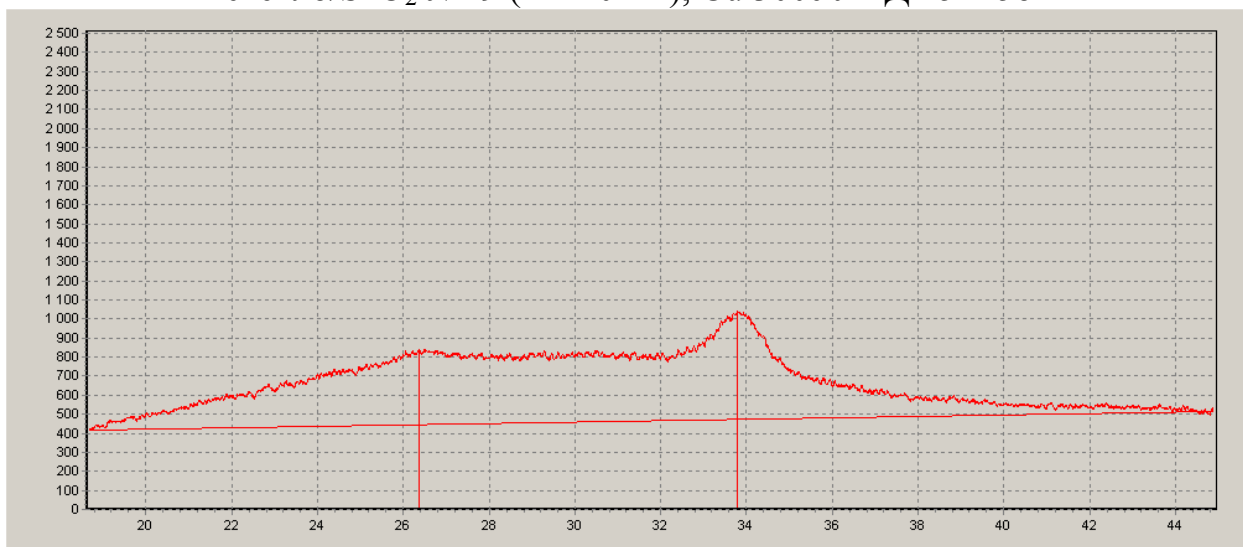
Рисунок 24а – Образец оформления предварительных данных для анализа пленок на подложке

стекло/SnO₂ №18 (h=30 нм), Cu 300с ЛКД 15+15о



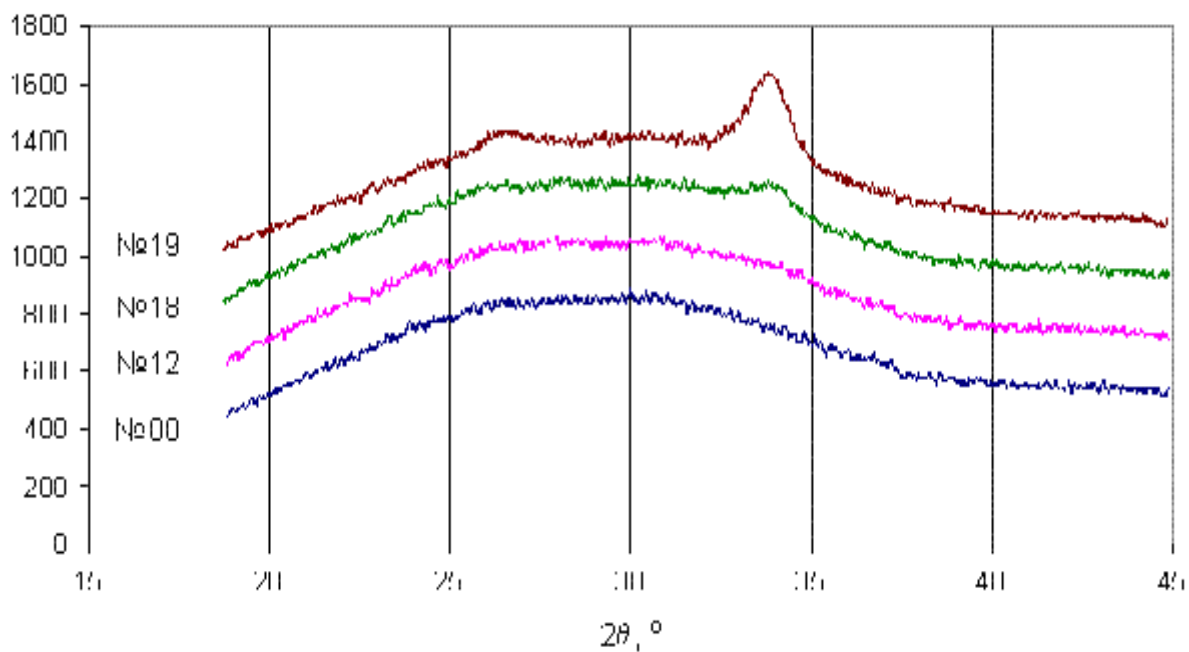
№	2teta	d
1	33.80	2.652

стекло/SnO₂ №19 (h=140 нм), Cu 300с ЛКД 15+15о



41-1445*				
SnO ₂ тетрагон.				
2θ, °	J, %	№	2teta	d
26,63	100	1	26.40	3.376
33,92	75	2	33.80	2.652
37,98	21			
39,00	4			

Рисунок 246 – Образец оформления результатов качественного анализа пленок на подложке



№ образца	Толщина пленки SnO ₂ h, нм
00	—
12	10
18	30
19	140

Рисунок 24в – Образец оформления результатов качественного анализа пленок на подложке

3.3 Количественный рентгенофазовый анализ. Определение содержания покрытия на дисперсном носителе методом внешнего стандарта

3.3.1 Цель работы

– освоить методики количественного анализа с внешним стандартом, расчета коэффициентов поглощения рентгеновского излучения, оценки глубины рентгенодифракционного анализа.

3.3.2 Приборы и материалы:

- дифрактометр «Дифрей» с компьютером;
- стекло покровное $2 \times 5 \times 0,1$ см, шпатель, пинцет, вата медицинская, калька, этанол;
- порошок исходного носителя (размер частиц 40...400 мкм, ≈ 200 мг),
- порошок носителя с покрытием (толщина 0,01...10 мкм, диапазон зависит от коэффициентов поглощения покрытия и носителя, ≈ 200 мг).

Химический состав материалов носителя и покрытия предполагается известным. Носитель должен быть кристаллическим (покрытие может быть аморфным).

3.3.3 Порядок работы

Подготовить дифрактометр к работе. Приготовить образцы исходного носителя и носителя с покрытием в кюветах из оргстекла (см.3.1.3). В случае крупнодисперсного носителя (с размером частиц до 400 мкм) использовать кюветы глубиной 2 мм. Провести съемку образцов на Cu-K α излучении (при необходимости – с другой трубкой – см. 1.11 Количественный фазовый анализ) с изогнутым детектором. Все условия съемки двух образцов (с покрытием и без) должны быть одинаковы. Перед съемкой дифрактометр прогреть (выдержать при включенном питании) не менее 30 мин во избежание систематической ошибки, связанной с дрейфом показаний интенсивности. При необходимости – в случае низкой интенсивности рефлексов носителя для образца с покрытием – провести съемку с линейным детектором.

3.3.4 Содержание работы

Провести идентификацию дифрактограмм исходного носителя и носителя с покрытием по базе данных PDF – см. 3.1. Определить, где в дифракционных спектрах находятся пики покрытия и где – носителя. Определить структуру покрытия, носителя (аморфная, кристаллическая, тип структуры). Выбрать линию носителя, по которой можно вести определение:

- необходимо, чтобы этот пик не перекрывался с другими пиками (покрытия);
- интенсивность пика в дифракционном спектре чистого носителя должна быть высокой.

Измерить абсолютную интегральную интенсивность над фоном данного пика для исходного носителя (J_A^0) и носителя с покрытием (J_A), тщательно контролируя линию фона и границы пика.

Провести расчет массового и линейного коэффициента поглощения веществ носителя и покрытия для длины волны, на которой произведена съемка – см. уравнения (9, 10). Воспользоваться справочными данными таблицы А.1, химических справочников.

Рассчитать массовую долю носителя для образца с покрытием x_A по уравн. (41) и затем массовую долю покрытия $x_B=1-x_A$.

Рассчитать среднемассовую толщину покрытия h , мкм:

$$h = \frac{x_B}{\rho_B \cdot S_m} \quad (56)$$

где ρ_B , г/см³ – плотность покрытия; s_m , м²/г – удельная геометрическая поверхность носителя;

$$s_m = \frac{6}{\rho_A \cdot D \cdot \varphi} \quad (57)$$

где ρ_A , г/см³ – плотность носителя; D , мкм – средний размер частиц носителя; $\varphi \approx 0,7$ – фактор формы частиц.

Оценить глубину проникновения рентгеновского излучения в носитель и покрытие по параметрам $\mu_A \cdot D$, $\mu_B \cdot h$. Сделать выводы о корректности проведенного количественного анализа.

Сравнить полученный результат (x_B) с данными других методов определения количества покрытия (если таковые имеются).

3.3.5 Оформление результатов работы

Занести в рабочий журнал:

- исходные данные по образцам;
- условия съемки;
- данные калибровки дифрактометра;
- результаты идентификации дифрактограмм исходного носителя и носителя с покрытием по базе данных PDF (см. 3.1);
- результаты измерений интенсивности линии носителя J_A^0 , J_A ;
- справочные данные, расчет и результаты расчетов.

Расчет записывают в журнал полностью: сначала расчетные формулы в буквенных обозначениях, затем вместо каждого обозначения величины подставляют её численное значение, затем конечный результат. Ниже приведен пример определения количества покрытия оксида алюминия на порошке нитрида бора.

Носитель: CBN 325/400 – кубический нитрид бора, размер частиц 325/400 меш (около 50 мкм).

Покрытие: аморфный оксид алюминия, толщина около 0,1 мкм.

Съемка: Cu-K α , 300 с, ИКД, 38+40°, линия BN(220) $2\theta=74,16^\circ$.

Обработка спектра: левая граница пика 72,65°; правая 75,45°.

Исходные данные по элементам

Элемент j	A_j , г/моль	μ^*_j , см ² /г
B	10,81	2,31
N	14,01	7,44
O	16,00	11,5
Al	26,98	49,6

Исходные данные и результаты расчета для вещества носителя (А) и покрытия (В)

	Вещество	M , г/моль	ρ , г/см ³	μ^* , см ² /г	μ , см ⁻¹
носитель А	BN	24,82	3,5	5,21	18
покрытие В	Al ₂ O ₃	101,96	3,5	31,7	110

Расчёт:

(a) BN

$$M_{BN} = A_B + A_N = 10,81 + 14,01 = 24,82$$

$$x_B = A_B / M_{BN} = 10,81 / 24,82 = 0,4355 \quad x_N = A_N / M_{BN} = 14,01 / 24,82 = 0,5646$$

$$\mu^*_{BN} = x_B \mu^*_B + x_N \mu^*_N = 0,4355 \cdot 2,31 + 0,5646 \cdot 7,44 = 5,21 \text{ см}^2/\text{г}$$

$$\mu_{BN} = \rho_{BN} \mu_{BN}^* = 3,5 \cdot 5,21 = 18 \text{ см}^{-1}$$

(б) Al_2O_3

$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2A_{\text{Al}} + 3A_{\text{O}} = 2 \cdot 26,98 + 3 \cdot 16,00 = 101,96$$

$$x_{\text{Al}} = 2A_{\text{Al}} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \cdot 26,98 / 101,96 = 0,5292 \quad x_{\text{O}} = 3A_{\text{O}} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3 \cdot 16,00 / 101,96 = 0,4708$$

$$\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^* = x_{\text{Al}} \mu_{\text{Al}}^* + x_{\text{O}} \mu_{\text{O}}^* = 0,5292 \cdot 49,6 + 0,4708 \cdot 11,5 = 31,7 \text{ см}^2/\Gamma$$

$$\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^* = 3,5 \cdot 31,7 = 110 \text{ см}^{-1}$$

$$x_{BN} = \left[1 + \frac{\mu_{BN}^*}{\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^*} \left(\frac{J_{BN}^o}{J_{BN}} - 1 \right) \right]^{-1} = [1 + (5,21/31,7)(192 \cdot 10^3 / 169 \cdot 10^3 - 1)]^{-1} = 0,978$$

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 - 0,978 = 0,022$$

$$s_m = 6 / (\rho_{BN} D \varphi) = 6 / (3,5 \cdot 50 \cdot 0,7) = 0,049 \text{ м}^2/\Gamma$$

$$h = x_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} s_m) = 0,022 / (3,5 \cdot 0,049) = 0,13 \text{ мкм}$$

$$\mu_{BN} D = 18 \cdot 50 \cdot 10^{-4} = 0,09 \quad \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} h = 110 \cdot 0,13 \cdot 10^{-4} = 0,001$$

Результат:

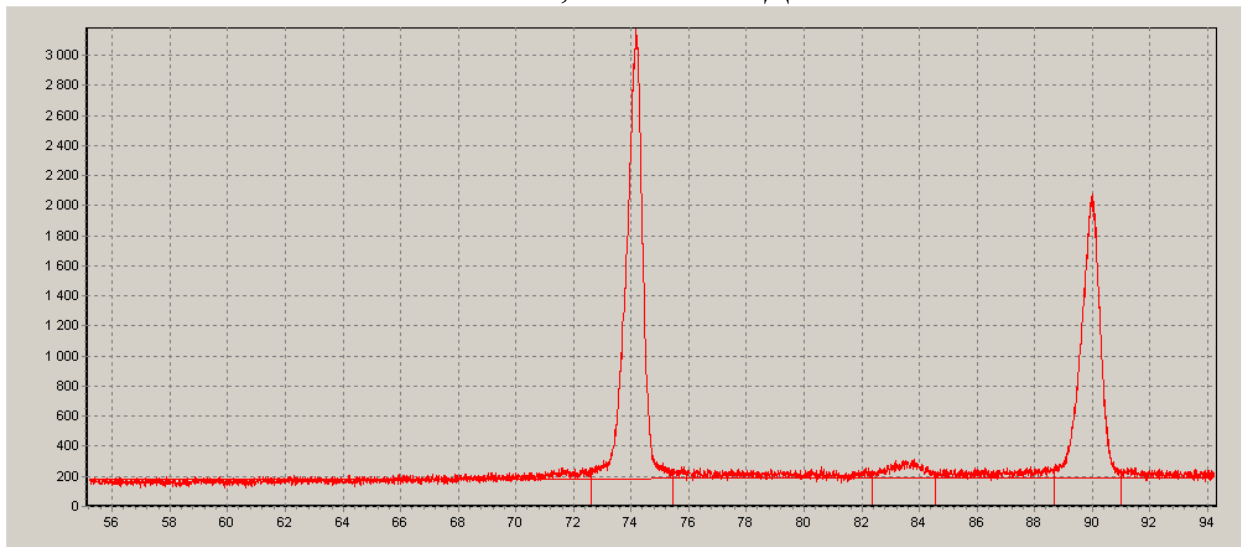
по измерениям интегральной интенсивности линии носителя $\text{BN}_{\text{куб.}}(220)$ массовая доля покрытия Al_2O_3 2,2 %, толщина покрытия $h = 0,13$ мкм. Из расчетных значений $\mu_{BN} D = 0,09$ и $\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} h = 0,001$ следует, что рентгеновское излучение поглощается практически только носителем и проникает на глубину около десяти частиц порошка.

В электронном виде оформить результаты по следующему образцу:

- сверху дифрактограмма исходного носителя;
- снизу дифрактограмма носителя с покрытием.

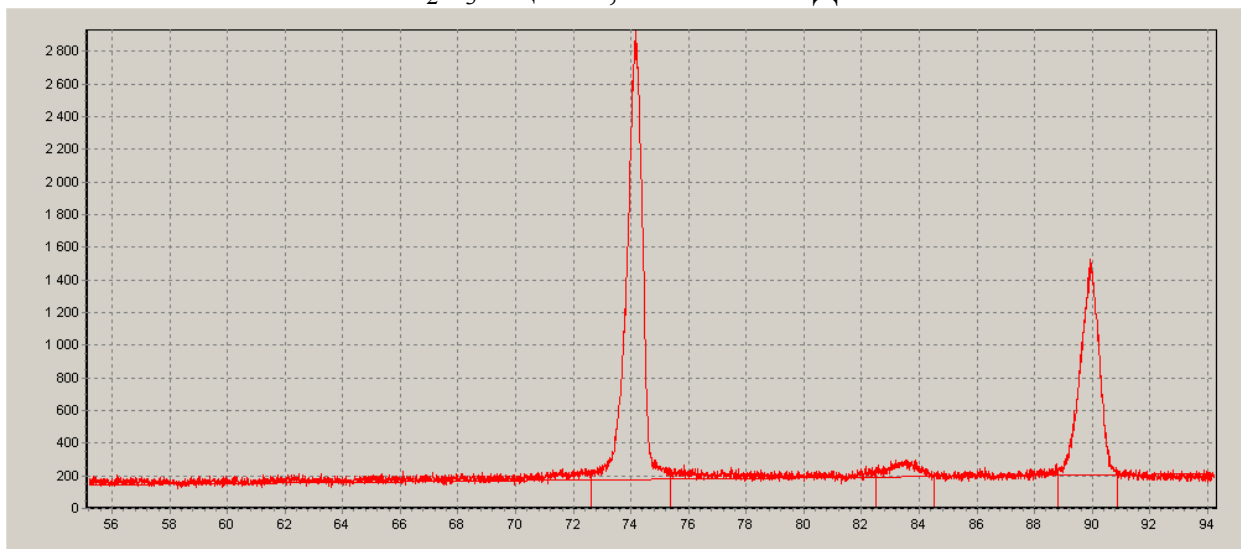
Жирным шрифтом выделены номер пика, по интенсивности которого идет расчет, значения интенсивностей J_A^o , J_A , левая и правая границы пика (задаются одинаковыми для обоих спектров).

CBN 325/400, Cu 300с ИКД 38+40°



35-1365*		BN куб.										
HKL	J, %	2θ, °	№	2teta	d	Интенс. полная	Над фоном	Левая	Правая	Отн. инт.	Лауэ п/ш	п/ш
220	24	74,16	1	74.16	1.279	242076	191696	72.65	75.45	100	0.68	0.58
311	8	90,02	3	89.99	1.090	193735	148828	88.72	91.04	78	0.77	0.67

CBN/Al₂O₃ 3 цикла, Cu 300с ИКД 38+40°



№	2teta	d	Интенс. полная	Над фоном	Левая	Правая	Отн. инт.	Лауэ п/ш	п/ш
1	74.16	1.279	215559	169189	72.65	75.45	100	0.66	0.57
3	89.95	1.091	145493	102361	88.86	90.92	61	0.82	0.75

Рисунок 25 – Образец оформления опытных данных для количественного анализа

3.4 Количественный рентгенофазовый анализ. Определение толщины пленки на подложке по поглощению методом внешнего стандарта

3.4.1 Цель работы

– освоить методики количественного анализа с внешним стандартом, расчета коэффициентов поглощения рентгеновского излучения, оценки глубины рентгенодифракционного анализа.

3.4.2 Приборы и материалы:

- дифрактометр «Дифрей» с компьютером;
- пинцет;
- подложки из поликристаллического материала в виде пластин размером от 5×5 до 20×48 мм стандартной толщины (0,5 или 1 мм), исходные и с нанесенной пленкой толщиной 0,01...10 мкм (конкретный диапазон зависит от коэффициента поглощения пленки). Например, могут использоваться полированные пластины поликора (поликристаллический корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Пленка может быть рентгеноаморфной. Состав пленки предполагается известным.

3.4.3 Порядок работы

Подготовить дифрактометр к работе (см. 3.1.3). Установить на приставку вращения насадку для подложек (съемка ведется при вращении подложек). Провести качественный рентгенофазовый анализ – обзорную съемку исходной подложки и подложки с пленкой для идентификации дифракционных спектров (свериться с эталонными порошковыми дифрактограммами PDF). Выбрать линию подложки, не перекрывающуюся с другими линиями, по возможности наиболее интенсивную. Установить источник и детектор в положения симметричной съемки данной линии ($\alpha=\theta$, $\beta_0\approx\alpha$). Провести съемку исходных подложек и подложек с пленкой. Обработать полученные данные.

3.4.4 Содержание работы

После съемки каждого образца сохранять дифрактограмму в файл *.fwp. По окончании съемки обработать данные. Обработка включает:

- сглаживание первичного спектра;
- задание левой и правой границы анализируемого пика одинаково для всех образцов;
- проведение линии фона под анализируемым пиком единообразно для всех образцов, вычитание фона;
- измерение абсолютной интегральной интенсивности и абсолютной амплитудной интенсивности пика над фоном.

Рассчитать линейный коэффициент поглощения вещества пленки по формулам (9), (10). Рассчитать толщину пленки h – см. уравнение (45) – по интегральной интенсивности S рефлексов

$$h(S) = \frac{\sin \theta}{2\mu} \ln \frac{S^s}{S}$$

а также по высоте пиков H

$$h(H) = \frac{\sin \theta}{2\mu} \ln \frac{H^s}{H}$$

где S^s , H^s – интенсивности рефлекса от чистой подложки; S , H – от подложки с пленкой.

Для статистического усреднения проводится съемка 5-7 образцов, как исходной подложки, так и подложки с пленкой. Значения S^s , H^s , S , H вносят в таблицы (см. ниже), рассчитывают средние значения и среднеквадратичные отклонения.

Относительная погрешность расчета h по уравнению $h=A \cdot \ln(J^s/J)$, где $A=Const$, определяется как

$$\delta h/h = [\delta J^s/J^s + \delta J/J] / \ln(J^s/J)$$

Сравнивают значения $h(S)$, $h(H)$ между собой, с данными других методов измерения толщины (если таковые имеются). Делают выводы о корректности проведенного анализа, обсуждают возможные систематические погрешности и случайный разброс данных. Для оценки глубины анализа подсчитывают параметр μh .

3.4.5 Оформление результатов работы

В рабочий журнал заносят:

- характеристики образцов;
- условия съемки (тип излучения, время набора, тип детектора, углы α и β_0);
- условия обработки спектров (левая, правая границы пика).

Ниже приведен пример анализа хромового покрытия на подложках алмаза. Статистическая обработка данных в таблицах ведется в программе Excel.

Подложки: поликристаллический алмаз, правильной треугольной формы, сторона 5 мм, толщина 0,5 мм, с односторонней полировкой.

Покрытие: хромовое.

Съемка: Си-Ка, 300 с, ИКД, 23+23°, линия C(111) $2\theta=43,95^\circ$.

Обработка спектра: левая граница пика 42,0°; правая 45,5°.

Исходные подложки

№	S^s	H^s
1	1.74E+05	3170
2	1.91E+05	3660
3	2.70E+05	5050
4	2.43E+05	4640
5	1.90E+05	3550
6	2.13E+05	3990
7	2.34E+05	4270
среднее	2.16E+05	4047
СКО измерения	3.34E+04	655
СКО среднего	3.17E+04	607

Подложки с пленками (синтез I)

№	S	H
1	8.04E+04	1140
2	1.14E+05	1580
3	9.83E+04	1340
4	8.97E+04	1250
5	1.15E+05	1600
6	1.08E+05	1530
среднее	1.01E+05	1407
СКО измерения	1.40E+04	191
СКО среднего	1.27E+04	175

Подложки с пленками (синтез II)

№	S	H
1	1.02E+05	1400
2	1.15E+05	1640
3	1.10E+05	1480
4	1.03E+05	1440
5	1.12E+05	1410
6	6.79E+04	870
среднее	1.02E+05	1373
СКО измерения	1.73E+04	262
СКО среднего	1.58E+04	239

Справочные данные: $\mu^*(Cr)=247 \text{ см}^2/\text{г}$, $\rho(Cr)=7,19 \text{ г/см}^3$.

Расчет: $\mu = \rho \mu^* = 7,19 \cdot 247 = 1780 \text{ см}^{-1} = 0,178 \text{ мкм}^{-1}$.

$$h(J) = \frac{\sin \theta}{2\mu} \ln \frac{J^s}{J}$$

$$\sin \theta / (2\mu) = \sin(43,95^\circ / 2) / (2 \cdot 0,178) = 1,05.$$

$$h(S) = 1,05 \cdot \ln(S^s/S) = 1,05 \cdot \ln(2,16 \cdot 10^5 / 1,01 \cdot 10^5) = 0,80 \text{ мкм} - \text{синтез I,}$$
$$= 1,05 \cdot \ln(2,16 \cdot 10^5 / 1,02 \cdot 10^5) = 0,79 \text{ мкм} - \text{синтез II.}$$

$$h(H) = 1,05 \cdot \ln(H^s/H) = 1,05 \cdot \ln(4047/1407) = 1,11 \text{ мкм} - \text{синтез I,}$$
$$= 1,05 \cdot \ln(4047/1373) = 1,14 \text{ мкм} - \text{синтез II.}$$

Отн. погрешность толщины по измерениям H :

$$\delta h/h = (607/4047 + 175/1407) / \ln(4047/1407) = 0,26 - \text{синтез I,}$$
$$= (607/4047 + 239/1373) / \ln(4047/1373) = 0,30 - \text{синтез II.}$$

Отн. погрешность толщины по измерениям S :

$$\delta h/h = 0,36 - \text{синтез I,}$$
$$\delta h/h = 0,40 - \text{синтез II.}$$

Результат:

по измерениям амплитудной интенсивности линии подложки $C(111)$ толщина пленки хрома составила 1,1 мкм при относительной погрешности 30 %.
 $\mu h = 0,178 \cdot 1,1 = 0,20$.

В приведенном примере значения толщины, рассчитанные по интегральной интенсивности (0,8 мкм) ниже, чем рассчитанные по высоте пиков (1,1 мкм). Это обусловлено систематической ошибкой измерения – завышением значения J из-за перекрывания пиков подложки $C(111)$ ($2\theta = 43,95^\circ$) и пленки $Cr(110)$ ($2\theta = 44,43^\circ$), так что в данном случае расчет по высоте пиков дает более достоверные результаты, чем расчет по площади пиков. Проведение анализа по интенсивности линии $C(220)$ ($2\theta = 75,37^\circ$), которая не перекрывается с рефлексами пленки, устраняет эту ошибку, так что расчет по интегральной и по амплитудной интенсивности дает одинаковый результат ($h = 1,0$ мкм).

Из приведенного примера видно, что значения интенсивностей рефлекса уже от исходной подложки имеют существенный разброс вокруг среднего значения, поэтому нельзя ограничиваться измерением по одному образцу.

Средние значения S , H и соответственно h для синтезов I и II совпадают, т.е. можно утверждать, что в случаях I и II получены пленки одинаковой толщины.

Расчетное значение безразмерного параметра μh , характеризующего поглощение рентгеновского излучения в пленке, составляет десятые доли. Это соответствует возможности измерения толщины пленки данным методом. При $\mu h \geq 1$ все излучение поглощалось бы пленкой, и рефлекс от подложки под пленкой не регистрировался бы. При $\mu h \ll 1$ из-за отсутствия поглощения пленкой интенсивности рефлексов исходной подложки и подложки с пленкой не различались бы.

3.5 Анализ ширины линий. Определение среднего размера кристаллитов

3.5.1 Цель работы

- освоить методику анализа ширины дифракционных линий

3.5.2 Приборы и материалы:

- дифрактометр «Дифрей» с компьютером;
- стекло покровное $2 \times 5 \times 0,1$ см, шпатель, пинцет, вата медицинская, калька, этанол;
- ряд порошков (3-6 образцов) с кристаллитами различного размера (≈ 200 мг каждый образец).

Измерения проводят на серии образцов одинакового фазового состава. Могут использоваться порошки, например, алмаза, с размером частиц от ~ 100 мкм до субмикронного, а также наночастицы. При размере частиц, кристаллитов образца более 100 мкм возникают искажения формы пиков (вплоть до исчезновения рефлекса), наблюдается невозпроизводимость из-за того, что в пучок попадает недостаточное число кристаллитов и их ориентация не является хаотической. Оценка размера кристаллитов возможна в диапазоне от нескольких до ~ 100 нм. Для кристаллитов более крупных размеров сильно возрастает погрешность определения из-за малого значения физического уширения.

3.5.3 Порядок работы

Подготовить дифрактометр к работе (см. 3.1.3). Заполнить кюветы порошками, разложить по маркированным чашкам Петри. По ранее снятым дифрактограммам или по базе данных PDF определить две линии, на которых будет вестись съемка. (Обычно две самые интенсивные в дифракционном спектре, первая и вторая от малых углов). Установить рентгеновский источник и детектор в положения, обеспечивающие симметричную съемку первой линии ($\alpha = \theta_I$, $\beta_0 \approx \alpha$, точнее, $\beta_0 = \alpha - 2^\circ$ для ЛКД и $\beta_0 = \alpha - 5^\circ$ для ИКД). Провести съемку всех образцов. Переместить источник и детектор в положение съемки второй линии ($\alpha = \theta_{II}$, $\beta_0 \approx \alpha$). Снова провести съемку всех образцов. Обработать полученные данные.

3.5.4 Содержание работы

Если фазовый состав образцов неизвестен, предварительно проводят качественный анализ – съемку обзорных дифрактограмм (см. 3.1). Чтобы определить причину уширения линий, проводят съемку двух различных линий всех образцов. Предпочтительно использовать линейный детектор, который дает несколько меньшее приборное уширение линий. Однако, если исследуют образцы с кристаллитами предельно малого размера (< 5 нм), то для съемки без искажений краев широкого пика и более точной разметки линии фона лучше брать изогнутый детектор. После съемки каждого образца

- выполняют сглаживание и разметку пиков первичного спектра;
- во вторичном спектре корректируют линию фона, задают границы анализируемого пика;
- сохраняют обработанную дифрактограмму в файл *.fwn;
- выводят дифрактограмму с таблицей пиков в отчет в формате Word, записывают в таблицу параметры дублета α_1 - α_2 интересующей линии (см. ниже);
- вычитают фон (Суммарный спектр -> Вычисть фон);
- проводят разделение выделенного пика на компоненты α_1 и α_2 (см. таблицу 15, рисунок Б.8);
- записывают параметры синглета α_1 в таблицу (см. ниже).

Время набора спектра должно быть достаточно, чтобы обеспечить хороший уровень сигнала относительно фона и шума (иначе возможны ошибки измерения, в частности, при разделении дублета на α_1 и α_2 программой RW7). Для контроля, выявляющего грубые промахи, полезно сравнивать ширину линии дублета на полувысоте w , которая определяется надежно, и полученное значение ширины синглета B .

В качестве эталонной линии, не имеющей физического уширения, ширина которой равна приборной ширине линии b , можно брать ближайшую (с близким значением 2θ) интенсивную одиночную линию порошка корунда Al_2O_3 , который используется как эталон для калибровки дифрактометра по углу 2θ (по узлам). Исследуемые образцы ранжируют в порядке возрастания ширины линии синглета B . Далее проводят расчет физического уширения β (см. таблицу 14), заполняя таблицу расчета в программе Excel. После этого находят отношение β_{II}/β_I , где I – первый, II – второй рефлекс, и сравнивают его с отношениями $tg\theta_{II}/tg\theta_I$ и $\cos\theta_I/\cos\theta_{II}$, где θ_I и θ_{II} – брэгговский угол линий I, II. На основании совпадений $\beta_{II}/\beta_I \approx tg\theta_{II}/tg\theta_I$ либо $\beta_{II}/\beta_I \approx \cos\theta_I/\cos\theta_{II}$ делают заключение о причине уширения рефлексов – микродеформации решетки или ограниченный размер кристаллитов. В соответствии с этим заключением окончательно рассчитывают или параметр микродеформации $e = \beta / (4 \cdot tg\theta)$ по уравнению (50), или средний размер кристаллитов $D_k = \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$ по уравнению (51). Делают выводы о величине D_k (e) исследованных образцов, характере её изменения в ряду образцов, сравнивают расчетные значения D_k с размером частиц.

3.5.5 Оформление результатов работы

Ниже приведен пример образцов алмаза различной дисперсности.

Образцы: синтетический алмаз

- поликристаллический компакт $5 \times 5 \times 1$ мм;
- зерна АС6 125/100 (100-125 мкм), АРС3 80/63 (63-80 мкм);
- микропорошки со средним размером частиц 9 мкм, 1,5 мкм, 0,1 мкм и АСМ5 03/0 (0-0,3 мкм).

Съемка: Си-К α через фильтр Си 50 мкм, 300 с (* – съемка 600 с; ** – 900 с), ИКД, (I) 22+18 \circ , (II) 38+32 \circ .

I – линия эталона $\alpha-Al_2O_3$ (113) $43,40^\circ$ (PDF 10-173); линия алмаза C (111) $43,95^\circ$ (PDF 6-675).

II – линия эталона $\alpha-Al_2O_3$ (300) – $68,26^\circ$ (PDF 10-173); линия алмаза C (220) – $75,37^\circ$ (PDF 6-675).

Сглаживание простое, вычитание фона

Расчет:

$$D_k = \frac{0,94 \cdot \lambda \cdot \sec\theta}{\beta} = \frac{360}{2\pi} \frac{0,94 \cdot \lambda(K\alpha_1)}{\beta \cdot \cos\theta} = \frac{360 \cdot 0,94 \cdot 0,154}{2\pi \cdot \cos\theta \cdot \beta} = \frac{8,29}{\cos\theta \cdot \beta}$$

$$C(111): \quad D_k = \frac{8,29}{\cos(43,95/2) \cdot \beta} = \frac{8,94}{\beta}$$

$$C(220): \quad D_k = \frac{8,29}{\cos(75,37/2) \cdot \beta} = \frac{10,5}{\beta}$$

где $\beta, ^\circ$ – физическое уширение линии; D_k , нм – размер кристаллитов.

$$\text{При микродеформации решетки } \beta_{II}/\beta_I = \frac{tg\theta_{220}}{tg\theta_{111}} = \frac{tg(75,37/2)}{tg(43,95/2)} = 1,91;$$

при малых размерах кристаллитов $\beta_{II}/\beta_I = \frac{\sec \theta_{220}}{\sec \theta_{111}} = \frac{\cos \theta_{111}}{\cos \theta_{220}} = \frac{\cos(43,95/2)}{\cos(75,37/2)} = 1,17$.

Образец	Дублет $\alpha 1-\alpha 2$			Синглет $\alpha 1$			$b, ^\circ$	b/B	$\beta, ^\circ$		$D_k, \text{нм}$	
	$2\theta_{\max}, ^\circ$	$B, ^\circ$	$w, ^\circ$	$2\theta_{\max}, ^\circ$	$d, \text{Å}$	$B, ^\circ$			\max	\min	\min	\max
I эталон Al_2O_3^*	43.40	0.39	0.34	43.38	2.084	0.30	0.30					
поликристалл	43.91	0.52	0.40	43.87	2.062	0.37		0.81	0.22	0.07		
9 мкм	43.90	0.55	0.44	43.88	2.062	0.42		0.71	0.29	0.12		
APC3 80/63	44.02	0.57	0.45	44.00	2.056	0.42		0.71	0.29	0.12		
АС6 125/100*	44.01	0.55	0.45	43.99	2.057	0.43		0.70	0.31	0.13	2.9E+01	6.9E+01
1.5 мкм	43.89	0.61	0.48	43.87	2.062	0.45		0.67	0.34	0.15		
0.1 мкм	43.95	0.72	0.56	43.92	2.060	0.54		0.56	0.45	0.24	2.0E+01	3.7E+01
АСМ5 03/0	43.92	0.78	0.58	43.91	2.060	0.56		0.54	0.47	0.26	1.9E+01	3.4E+01
УДА	43.59	3.25	2.23	43.58	2.075	2.12		0.14	2.10	1.82	4.3E+00	4.9E+00
УДА*	43.75	3.32	2.32	43.80	2.065	2.21		0.14	2.19	1.91	4.1E+00	4.7E+00
II эталон Al_2O_3^*	68.24	0.46	0.42	68.20	1.374	0.35	0.35					
АС6 125/100	75.38	0.64	0.55	75.32	1.261	0.49		0.71	0.34	0.14	3.1E+01	7.5E+01
поликристалл	75.15	0.70	0.62	75.09	1.264	0.54		0.65	0.41	0.19		
9 мкм	75.22	0.72	0.62	75.19	1.263	0.58		0.60	0.46	0.23		
APC3 80/63	75.33	0.91	0.68	75.27	1.261	0.61		0.57	0.50	0.26		
1.5 мкм	75.22	0.81	0.70	75.17	1.263	0.65		0.54	0.55	0.30		
АСМ5 03/0	75.24	0.92	0.74	75.18	1.263	0.66		0.53	0.56	0.31	1.9E+01	3.4E+01
0.1 мкм	75.27	0.95	0.78	75.24	1.262	0.71		0.49	0.62	0.36	1.7E+01	2.9E+01
УДА**	74.90	3.60	2.87	74.77	1.269	2.20		0.16	2.17	1.85	4.8E+00	5.7E+00

B - ширина линии по Лауэ, w - полная ширина на полувысоте

$$\beta_{\max} = B[1 - (b/B)^2]^{0,5}; \quad \beta_{\min} = B(1 - b/B)$$

Алмаз	β_{II}/β_I		$D_k, \text{нм}$
	$\beta = \max$	$\beta = \min$	
поликристалл	1.9	2.7	30-70
АС6 125/100	1.2	1.2	
APC3 80/63	1.6	2.0	
9 мкм	1.6	1.9	
1.5 мкм	1.6	2.0	>20-30
0.1 мкм	1.4	1.5	
АСМ5 03/0	1.2	1.2	20-35
УДА	1.0	1.0	4-6

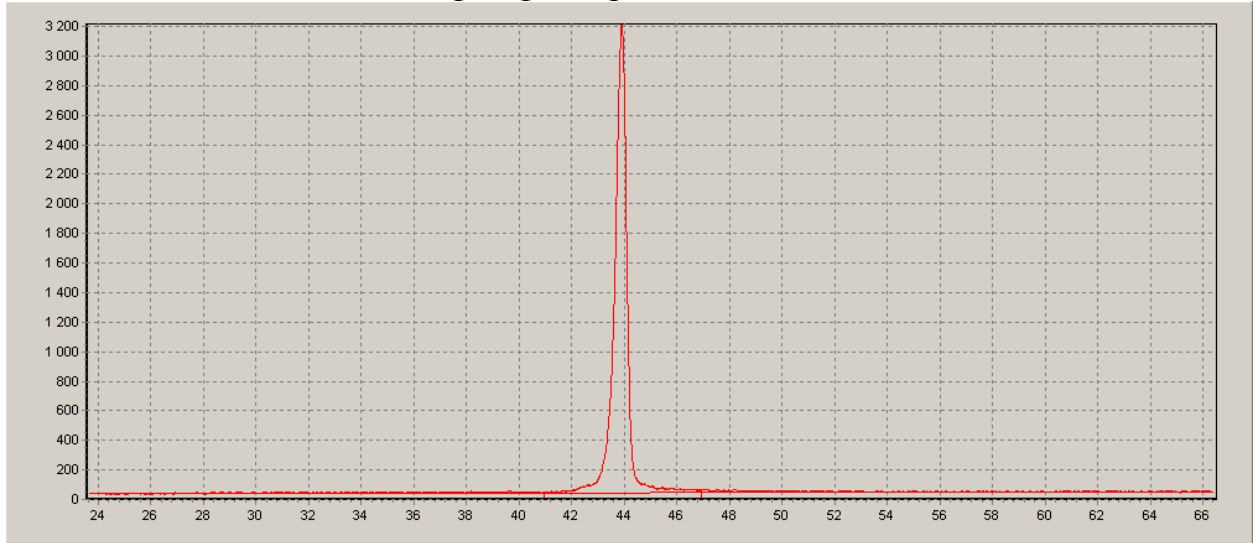
Результат:

Ширина пиков всех образцов больше, чем у эталона.

Для образцов АС6 125/100, АСМ5 03/0 и УДА выполняется с точностью 20% соотношение $\beta_{II}/\beta_I \approx \cos \theta_I / \cos \theta_{II}$, что позволяет определить размер кристаллитов D_k : 30-70 нм, 20-35 нм и 4-6 нм соответственно.

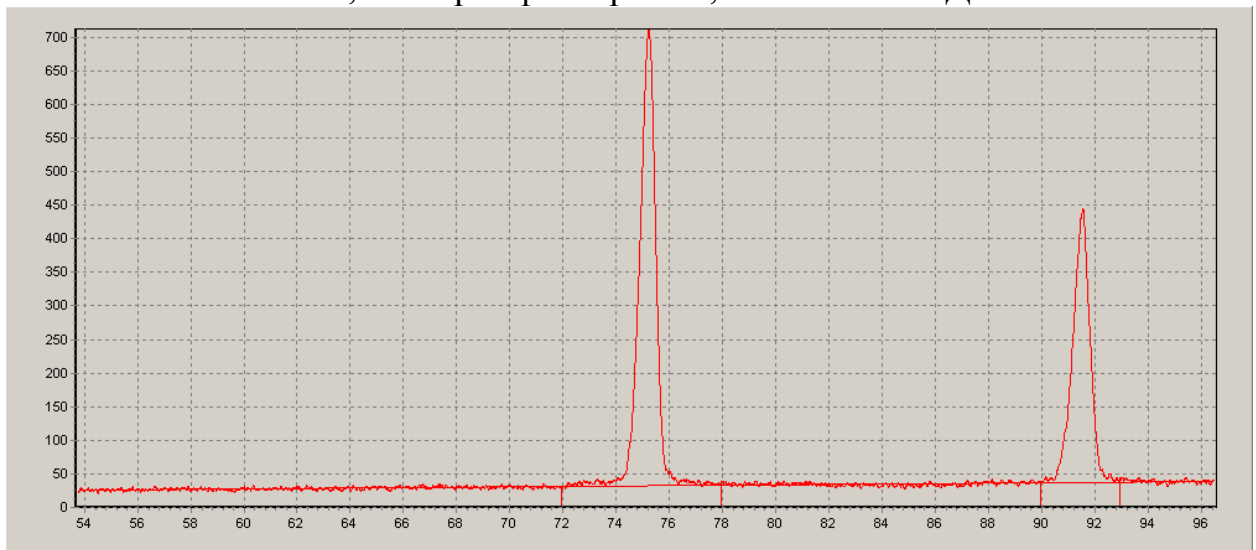
Для образцов поликристаллического алмаза, зерен APC3 80/63, микропорошков с размером частиц 9 мкм, 1,5 мкм и 0,1 мкм уширение рефлексов обусловлено не или не только ограниченным размером кристаллитов.

алмаз 9мкм, Си через фильтр Си 0,05мм 300с ИКД 22+18о



№	2teta	d	Интенс. полная	Над фоном	Левая	Правая	Отн. инт.	Лауэ п/ш	п/ш
1	43.90	2.062	184200	158182	41.00	47.00	100	0.55	0.44

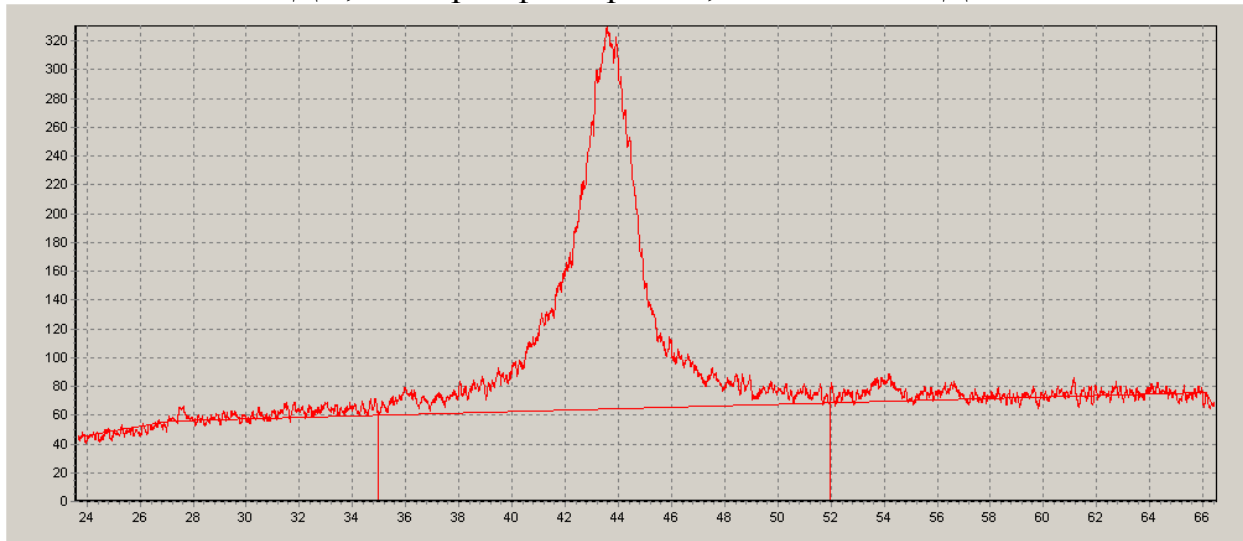
алмаз 9мкм, Си через фильтр Си 0,05мм 300с ИКД 38+32о



№	2teta	d	Интенс. полная	Над фоном	Левая	Правая	Отн. инт.	Лауэ п/ш	п/ш
1	75.22	1.263	61588	44235	72.00	78.00	100	0.72	0.62
2	91.52	1.076	36964	27247	90.00	93.00	62	0.77	0.69

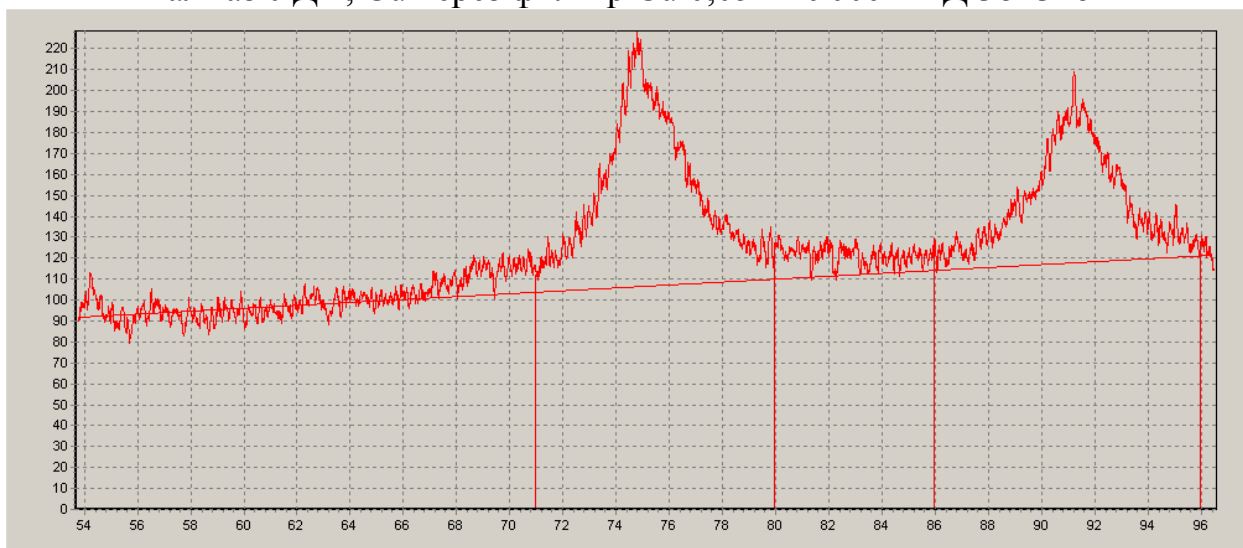
Рисунок 26а – Образец оформления дифрактограмм для анализа ширины линий

алмаз УДА, Си через фильтр Си 0,05мм 300с ИКД 22+18о



№	2teta	d	Интенс. полная	Над фоном	Левая	Правая	Отн. инт.	Лауэ п/ш	п/ш
1	43.59	2.076	177662	78627	35.00	52.00	100	3.25	2.23

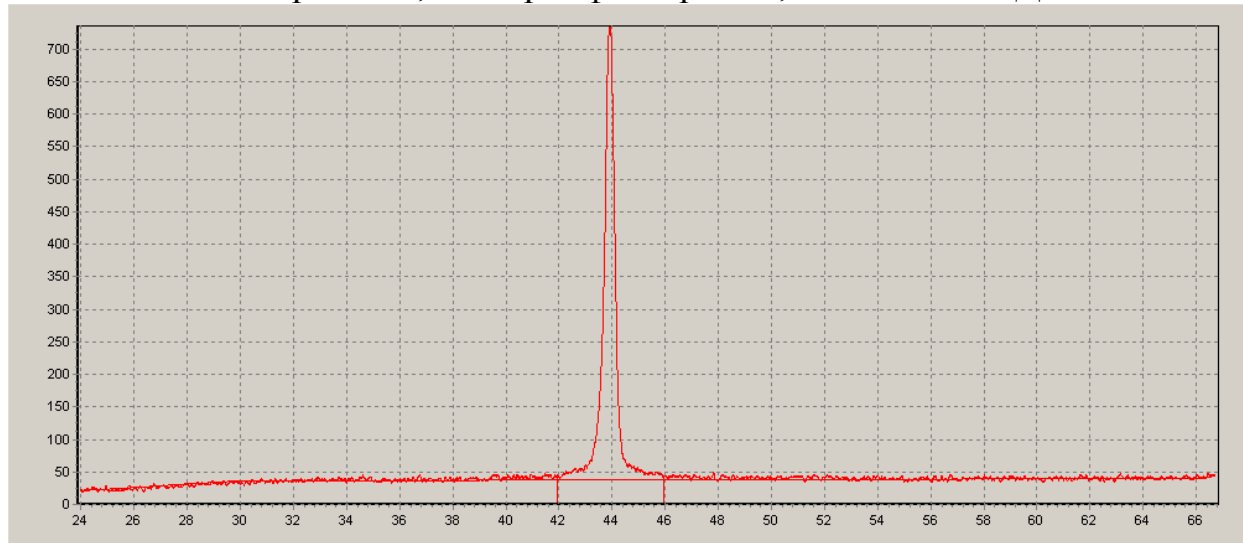
алмаз УДА, Си через фильтр Си 0,05мм 900с ИКД 38+32о



№	2teta	d	Интенс. полная	Над фоном	Левая	Правая	Отн. инт.	Лауэ п/ш	п/ш
1	74.90	1.268	124136	37063	71.00	80.00	100	3.60	2.87
2	91.22	1.079	130638	25806	86.00	96.00	70	3.27	1.94

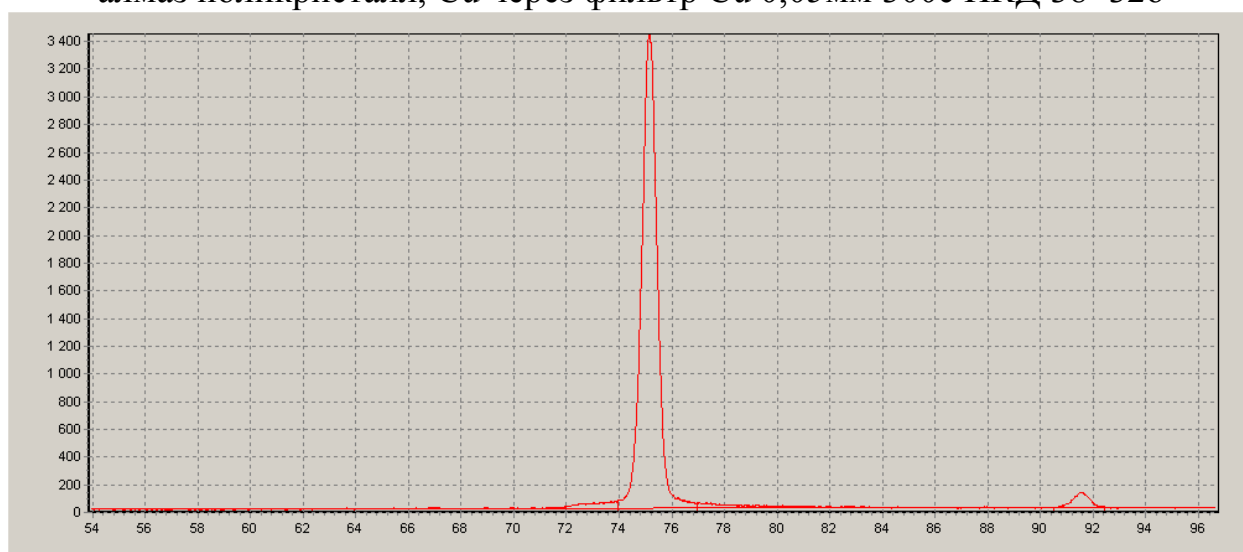
Рисунок 266 – Образец оформления дифрактограмм для анализа ширины линий

алмаз поликристалл, Cu через фильтр Cu 0,05мм 300с ИКД 22+18о



№	2teta	d	Интенс. полная	Над фоном	Левая	Правая	Отн. инт.	Лауэ п/ш	п/ш
1	43.91	2.062	47014	33182	42.00	46.00	100	0.52	0.40

алмаз поликристалл, Cu через фильтр Cu 0,05мм 300с ИКД 38+32о



№	2teta	d	Интенс. полная	Над фоном	Левая	Правая	Отн. инт.	Лауэ п/ш	п/ш
1	75.15	1.264	224006	215864	74.00	77.00	100	0.70	0.62
2	91.54	1.076	13251	7378	90.54	92.50	3	0.75	0.70

Рисунок 26в – Образец оформления дифрактограмм для анализа ширины линий

Контрольные вопросы

1. Что такое дифрактограмма?
2. Чем отличаются дифракционные картины монокристалла и поликристалла (порошка)?
3. Какую информацию можно извлечь из дифрактограммы поликристалла?
4. Опишите основные типы дифрактометров и методы съемки дифрактограмм поликристаллов (порошков).
5. Дайте основные характеристики дифрактометра «Дифрей».
6. Как полученную экспериментально дифрактограмму приводят к сжатому виду и зачем?
7. Что такое элементарная ячейка?
8. Чем отличаются между собой сингонии кристаллических решеток? На какие группы они делятся?
9. Как класс симметрии кристалла влияет на характер дифрактограммы?
10. Что означают индексы кристаллографических плоскостей hkl и индексы отражения HKL ?
11. Какие физические явления происходят при облучении твердого вещества рентгеновскими квантами?
12. Каковы длины волн рентгеновского излучения, применяемого в дифрактографии? Чем задается и на что влияет длина волны рентгеновского излучения, выбранного для съемки дифрактограммы?
13. В каком диапазоне углов 2θ проводят съемку дифрактограмм в случаях
 - качественного анализа,
 - количественного анализа,
 - анализа ширины линий,и почему?
14. В чем сущность качественного рентгенофазового анализа?
15. Опишите структуру базы данных PDF – эталонных порошковых дифрактограмм.
16. Назовите и поясните основные методы количественного рентгенофазового анализа.
17. Каковы причины уширения дифракционных линий?
18. Назовите (сформулируйте в предельно общей форме) базисные уравнения рентгеновской дифракции.
19. Как рассчитывается коэффициент поглощения рентгеновских лучей и от чего он зависит?
20. Какого порядка глубина рентгенодифракционного анализа (глубина проникновения рентгеновского излучения) и от чего она зависит?

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Справочные данные для калибровки дифрактометра по углам 2θ и расчета коэффициентов поглощения химических соединений

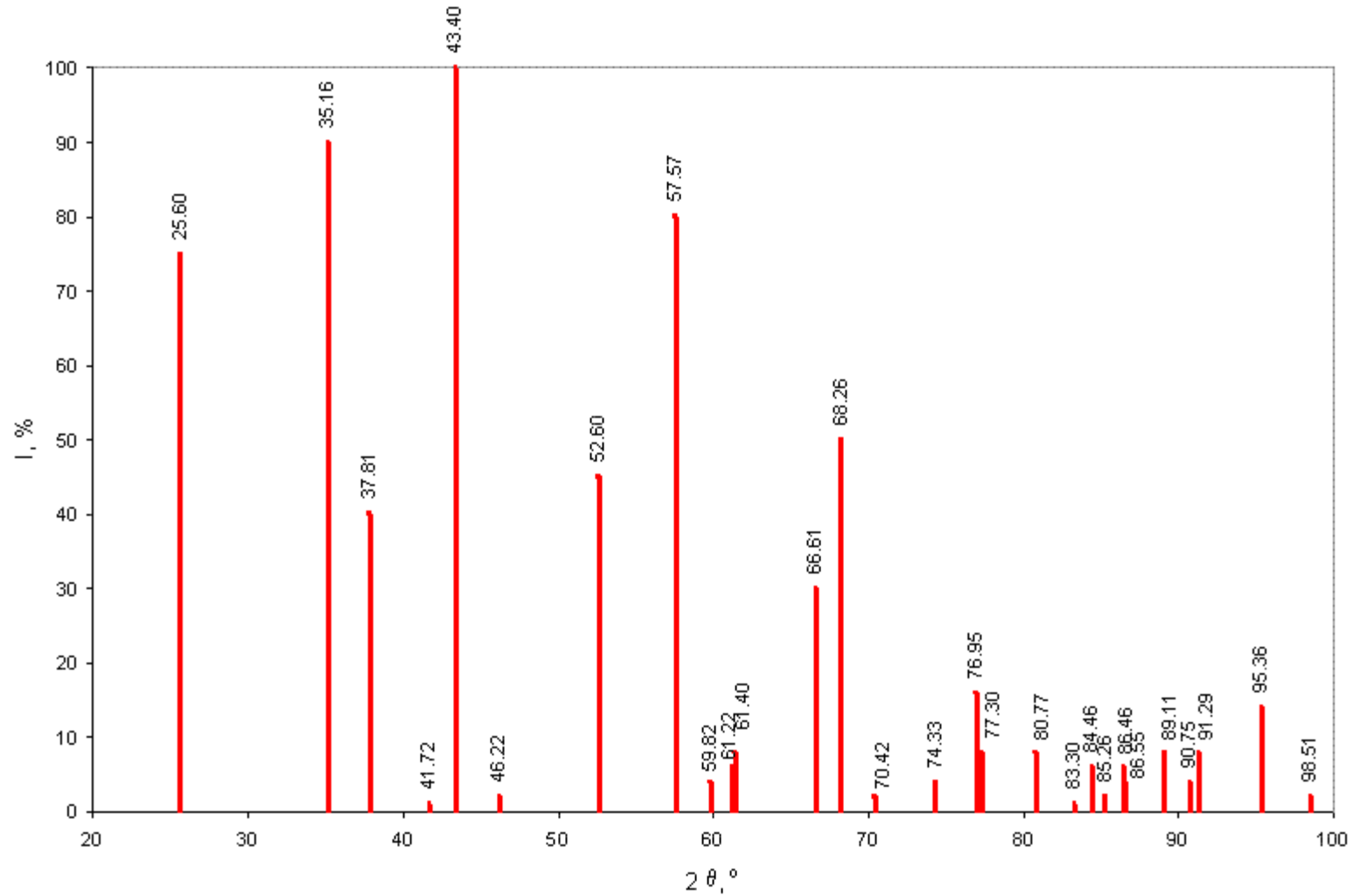


Рисунок А.1 – Калибровочная дифрактограмма α - Al_2O_3 (PDF 10-173) на Cu-K α излучении

Продолжение приложения А

Таблица А.1 – Массовый коэффициент поглощения μ^* , см²/г для К α -излучений

Атомный номер Z	Атомная масса A	Элемент	Cu-K α (1,542 Å)	Fe-K α (1,937 Å)	Cr-K α (2,291 Å)	Ti-K α (2,750 Å)	delta, %
1	1,01	H	0,391	0,400	0,412	0,433	+36
2	4,00	He	0,292	0,381	0,498	0,712	-2
3	6,94	Li	0,500	0,839	1,30	2,18	12
4	9,01	Be	1,11	2,09	3,44	6,00	-17
5	10,81	B	2,31	4,55	7,59	13,3	
6	12,01	C	4,51	8,99	15,0	26,2	6
7	14,01	N	7,44	14,9	24,7	43,0	5
8	16,00	O	11,5	22,8	37,8	65,2	-6
9	19,00	F	15,8	31,3	51,5	88,4	3
10	20,18	Ne	22,9	45,2	74,1	126	5
11	22,99	Na	29,7	58,2	94,9	161	
12	24,31	Mg	40,0	77,8	126	212	5
13	26,98	Al	49,6	95,9	155	259	7
14	28,09	Si	63,7	122	196	327	-2
15	30,97	P	75,5	144	230	379	
16	32,07	S	93,3	177	281	460	3
17	35,45	Cl	106	200	316	511	2
18	39,95	Ar	116	218	342	556	+14
19	39,10	K	145	270	421	680	
20	40,08	Ca	170	314	490	781	-12
21	44,96	Sc	180	332	516	808	+8
22	47,87	Ti	200	358	590	109	+8
23	50,94	V	219	399	74,7	123	5
24	52,00	Cr	247	492	86,8	143	14
25	54,94	Mn	270	61,6	97,5	161	
26	55,85	Fe	302	71,0	113	185	+29
27	58,93	Co	321	78,5	124	204	5
28	58,69	Ni	48,8	91,3	144	237	6
29	63,55	Cu	51,8	96,8	153	251	27
30	65,38	Zn	57,9	108	171	280	+6
31	69,72	Ga	62,1	116	183	299	
32	72,64	Ge	67,9	127	199	326	12
33	74,92	As	74,7	139	219	357	
34	78,96	Se	80,0	149	234	381	+8
35	79,90	Br	89,0	165	260	423	-4
36	83,80	Kr	95,2	176	277	450	+9
37	85,47	Rb	104	193	303	492	
38	87,62	Sr	113	210	328	532	
39	88,91	Y	124	229	358	580	3
40	91,22	Zr	139	247	386	622	3
41	92,91	Nb	145	267	416	671	3
42	95,96	Mo	154	284	442	712	+9
43	98	Tc	166	305	474	761	

Продолжение приложения А
Продолжение таблицы А.1

Атомный номер Z	Атомная масса A	Элемент	Cu-K α (1,542 Å)	Fe-K α (1,937 Å)	Cr-K α (2,291 Å)	Ti-K α (2,750 Å)	delta, %
44	101,07	Ru	176	323	501	804	
45	102,91	Rh	189	346	536	860	25
46	106,42	Pd	199	363	563	901	+6
47	107,87	Ag	213	389	602	961	+10
48	112,41	Cd	222	405	626	995	13
49	114,82	In	236	428	663	1050	22
50	118,71	Sn	247	447	691	1090	+7
51	121,76	Sb	259	471	723	991	42
52	127,60	Te	267	483	740	751	+17
53	126,90	I	288	522	796	283	-6
54	131,29	Xe	299	540	721	265	10
55	132,91	Cs	317	569	760	330	
56	137,33	Ba	325	586	570	334	+12
57	138,91	La	348	618	225	355	-23
58	140,12	Ce	368	561	238	357	+3
59	140,91	Pr	390	448	238	375	5
60	144,24	Nd	404	455	251	397	+7
61	145	Pm	426	194	294	462	
62	150,36	Sm	434	204	279	435	+5
63	151,96	Eu	434	203	309	488	
64	157,25	Gd	403	195	298	469	+8
65	158,93	Tb	321	219	332	524	
66	162,50	Dy	362	214	325	515	3
67	164,93	Ho	129	228	347	547	+10
68	167,26	Er	132	232	352	554	3
69	168,93	Tm	140	253	386	621	
70	173,05	Yb	142	251	387	619	+24
71	174,97	Lu	156	280	431	688	80
72	178,49	Hf	155	277	425	678	10
73	180,95	Ta	158	283	432	685	-9
74	183,84	W	168	301	457	725	8
75	186,21	Re	187	327	501	794	+21
76	190,23	Os	184	327	499	792	
77	192,22	Ir	191	340	520	826	
78	195,08	Pt	188	357	541	819	-14
79	196,97	Au	201	361	551	876	+11
80	200,59	Hg	188	339	541	897	+2
81	204,38	Tl	226	403	597	989	
82	207,2	Pb	235	420	643	1030	+6
83	208,98	Bi	244	434	666	1060	+8
84	209	Po	254	452	691	1100	
85	210	At	248	444	680	1080	
86	222	Rn	267	477	734	1180	
87	223	Fr	277	493	758	1210	

Продолжение приложения А
Продолжение таблицы А.1

Атомный номер Z	Атомная масса A	Элемент	Cu-Kα (1,542 Å)	Fe-Kα (1,937 Å)	Cr-Kα (2,291 Å)	Ti-Kα (2,750 Å)	delta, %
88	226	Ra	273	487	743	1330	
89	227	Ac	317	530	739	1050	
90	232,04	Th	306	485	768	1230	+11
91	231,04	Pa	271	482	738	1240	
92	238,03	U	288	528	766	1230	+25

Стандартные атомные веса приведены по версии IUPAC, датированной августом 2007 г. [http://old.iupac.org/reports/periodic_table].

Коэффициенты поглощения приведены из Международных таблиц по кристаллографии International Tables for Crystallography. 2006. Vol. C, ch. 4.2, pp. 230-235 [<http://it.iucr.org>] и представляют собой результаты теоретического расчета для изолированных атомов. Диапазон возможных предельных отклонений экспериментальных значений от теоретических $\text{delta} = (\mu^*_{\text{эксп}} - \mu^*_{\text{теор}}) / \mu^*_{\text{теор}}$ указан в крайнем правом столбце (пустые клетки – при отсутствии экспериментальных данных).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Окна программ RW7, PDWin; дифрактограммы эталона

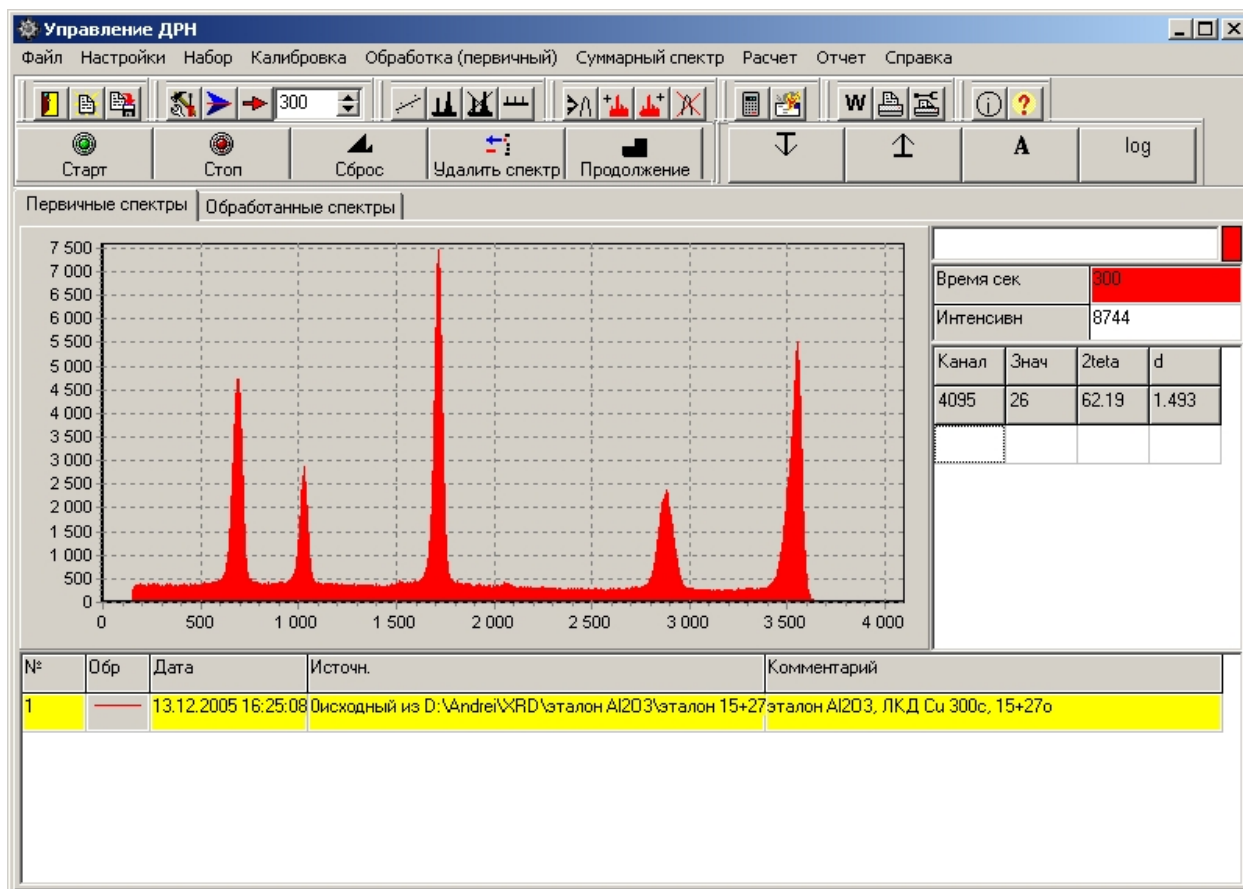


Рисунок Б.1 – Окно “Первичный спектр” программы RW7. Спектр эталонного порошка α - Al_2O_3 до калибровки по узлам

Продолжение приложения Б

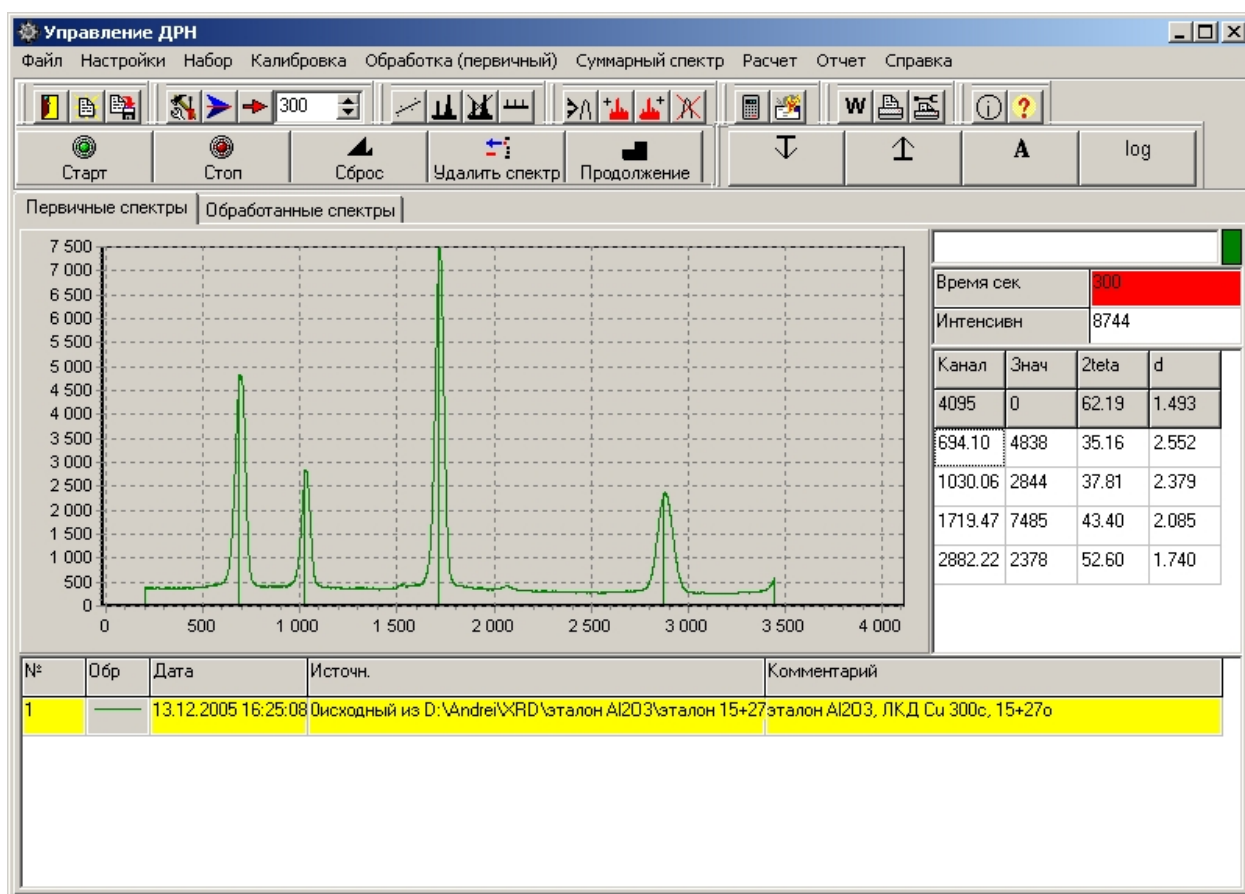


Рисунок Б.2 – Окно “Первичный спектр” программы RW7. Спектр эталонного порошка α -Al₂O₃ после калибровки по узлам

Продолжение приложения Б

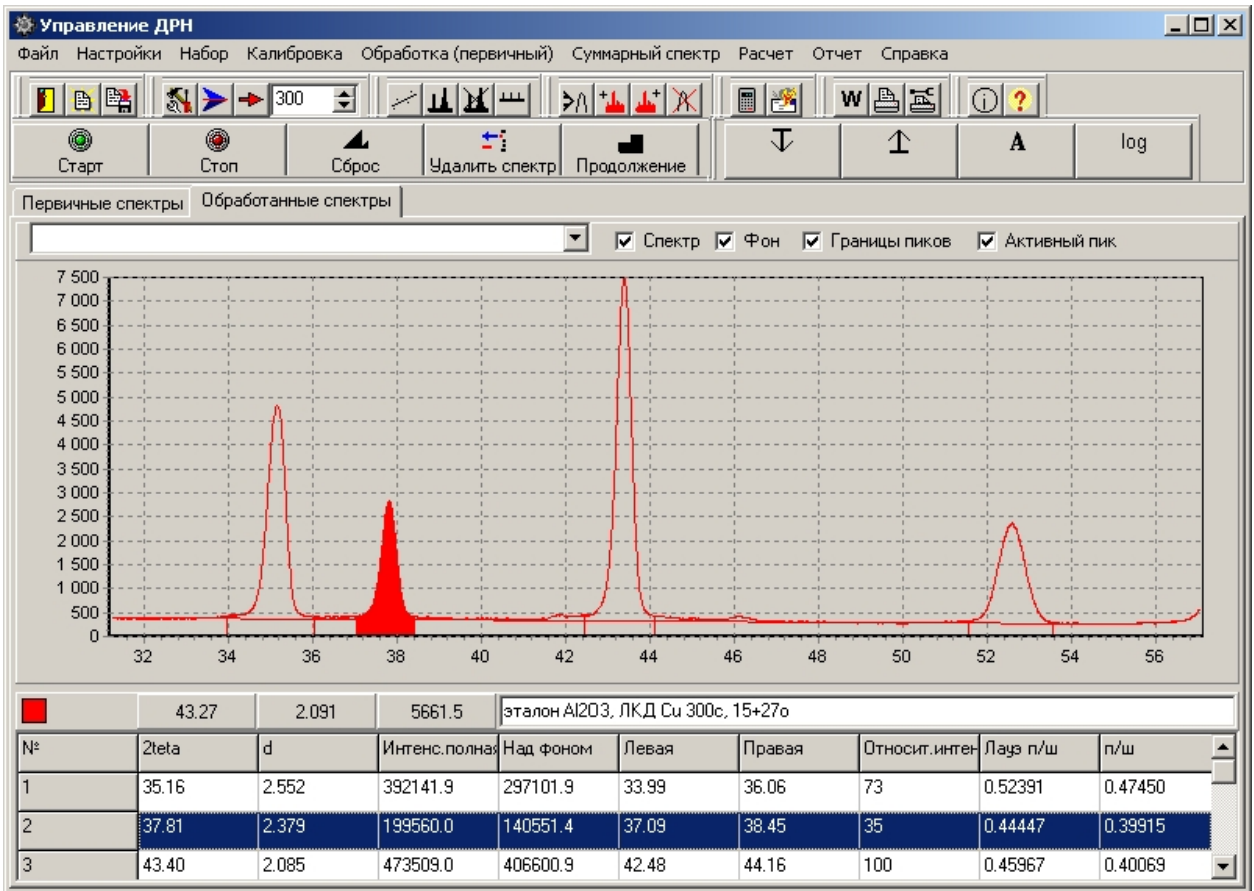


Рисунок Б.3 – Окно “Обработанный спектр” программы RW7. Дифрактограмма эталонного порошка α -Al₂O₃ в малоугловой области

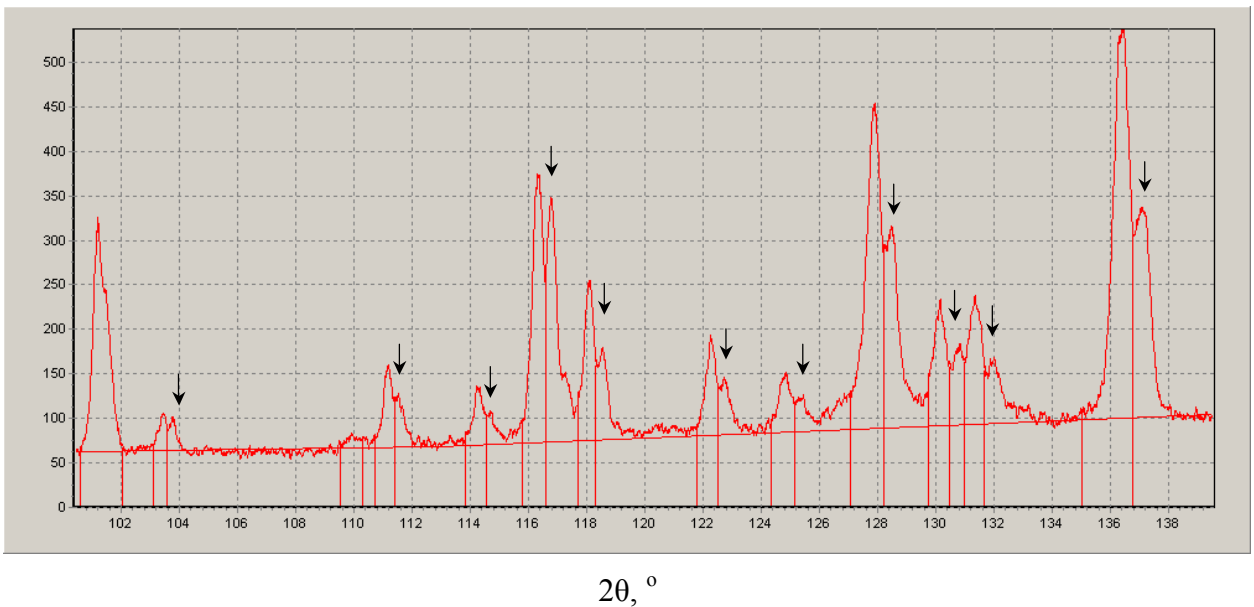


Рисунок Б.4 – Дифрактограмма эталонного порошка α -Al₂O₃ в области больших углов (съемка с ИКД на Cu-K α излучении). Стрелками указаны α_2 -рефлексы

Продолжение приложения Б

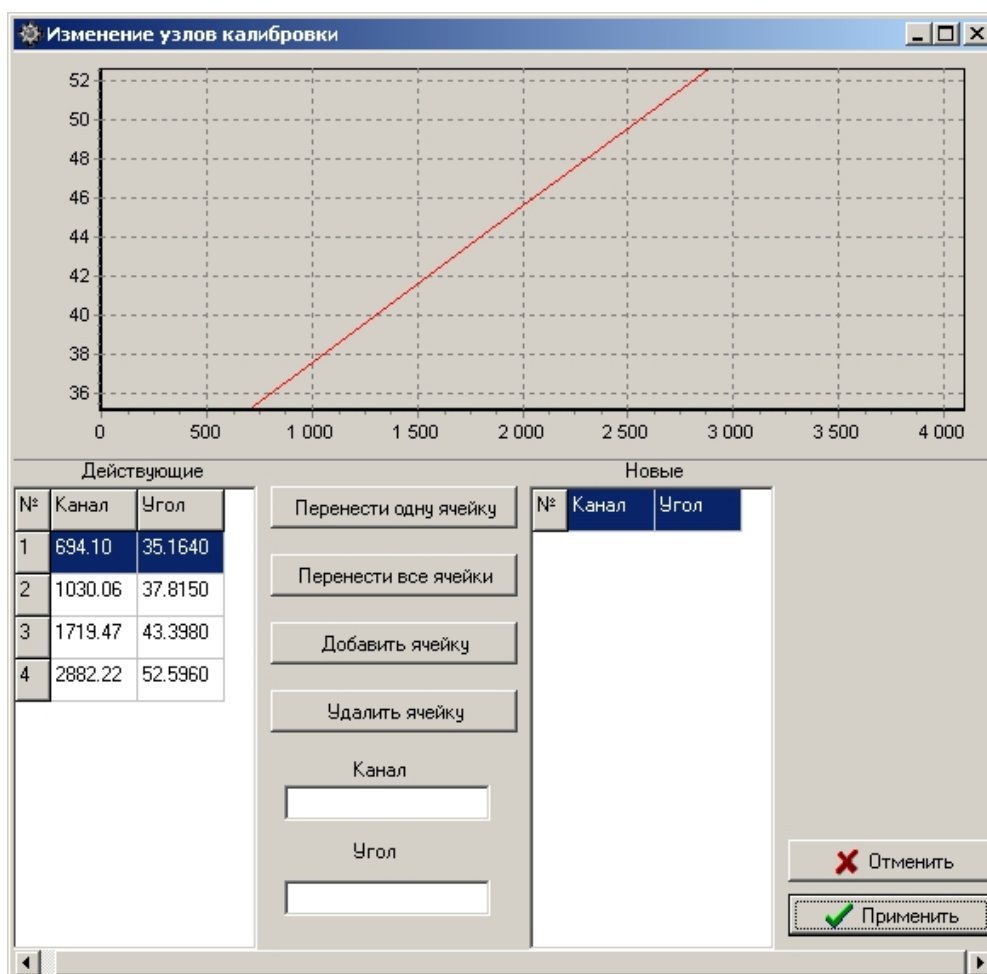


Рисунок Б.5 – Окно “Калибровка -> Изменить узлы ” программы RW7

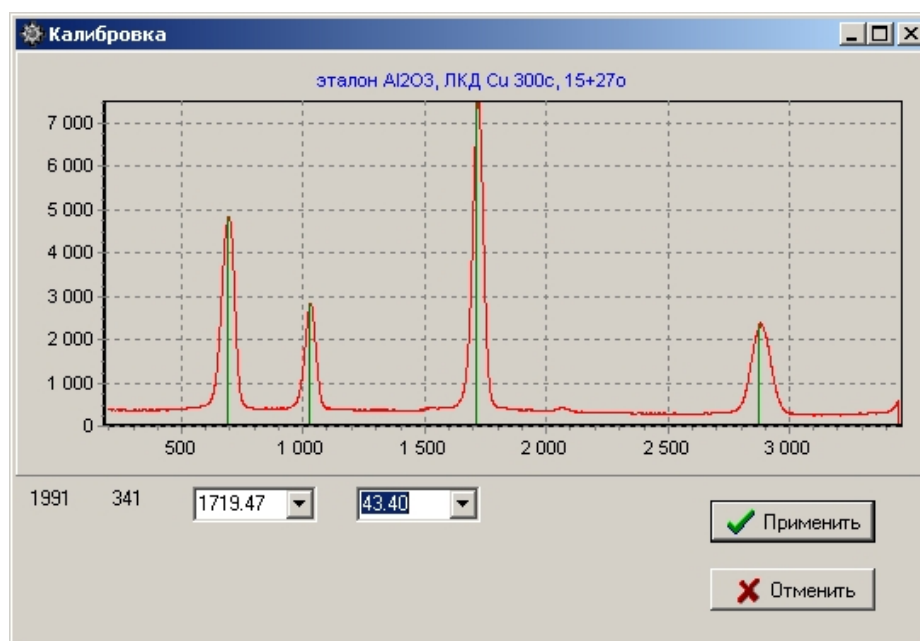


Рисунок Б.6 – Окно “Калибровка -> По одной линии ” программы RW7

Продолжение приложения Б

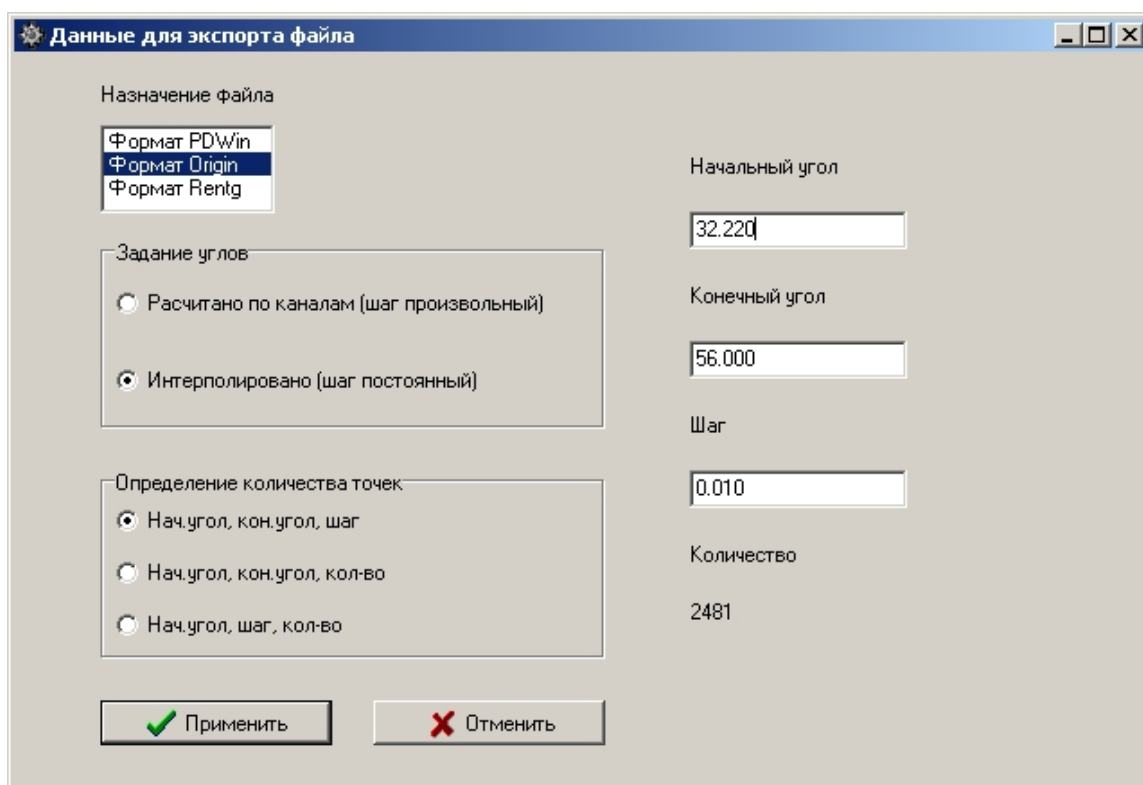


Рисунок Б.7 – Окно “Файл -> Экспорт” программы RW7. Экспорт в формат *.dat

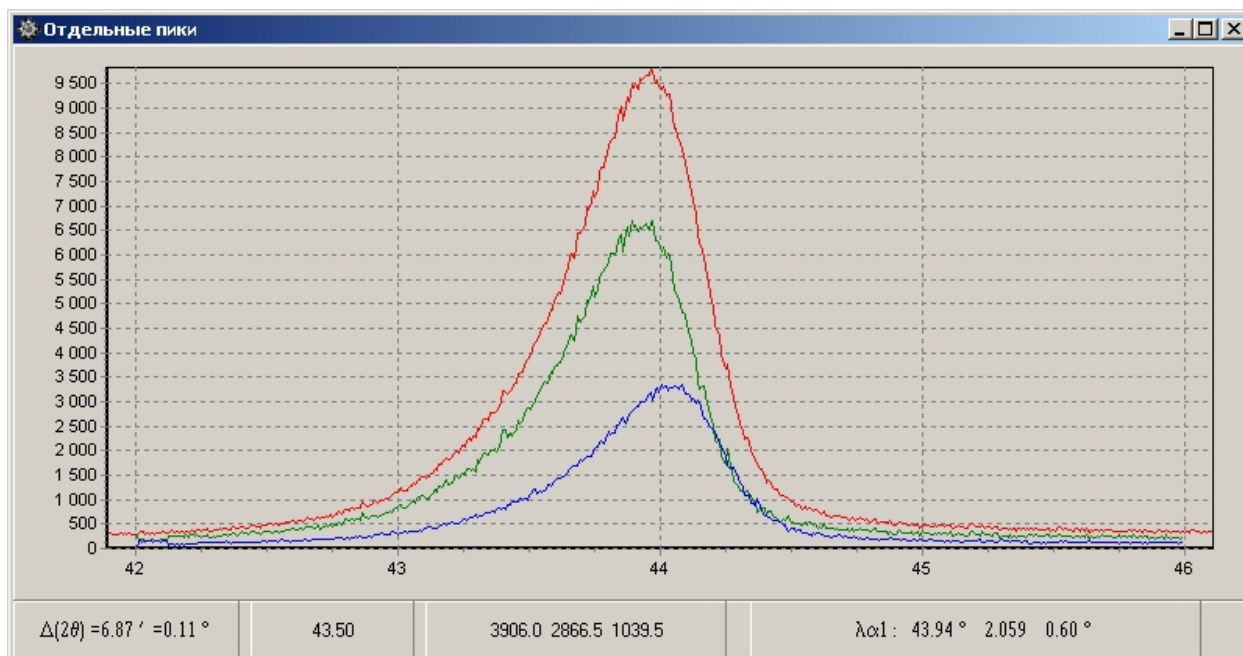


Рисунок Б.8 – Окно “Отдельные пики” программы RW7. Разделение пика-дублета $K\alpha$ на компоненты α_1 и α_2

Продолжение приложения Б

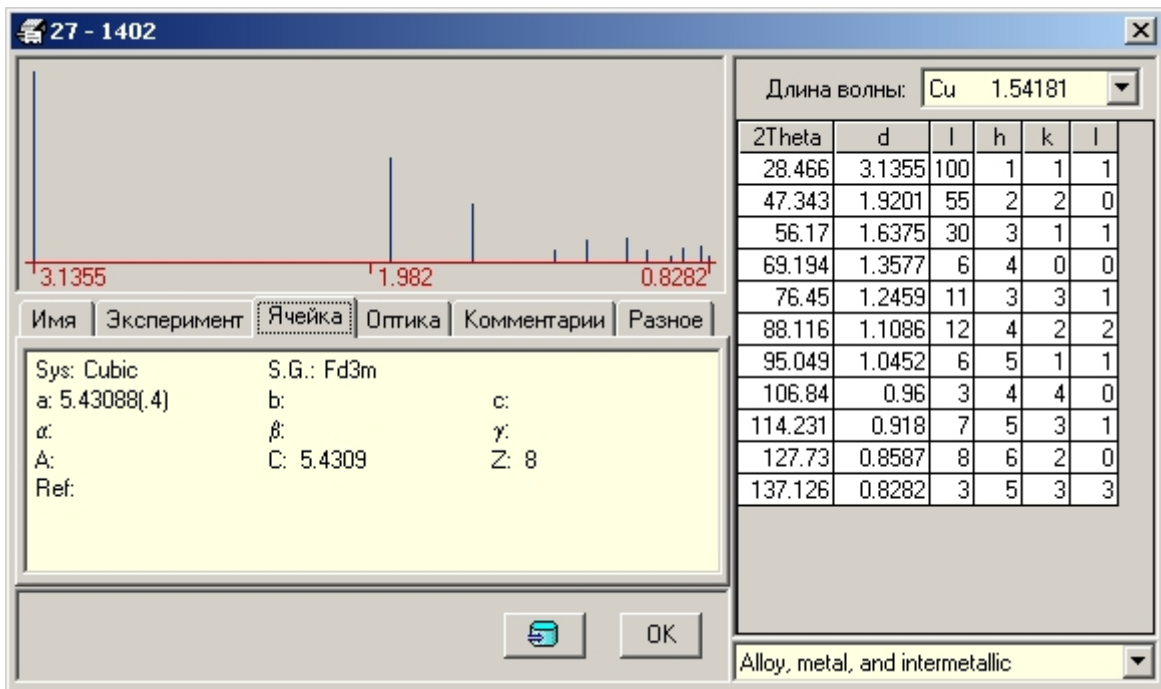
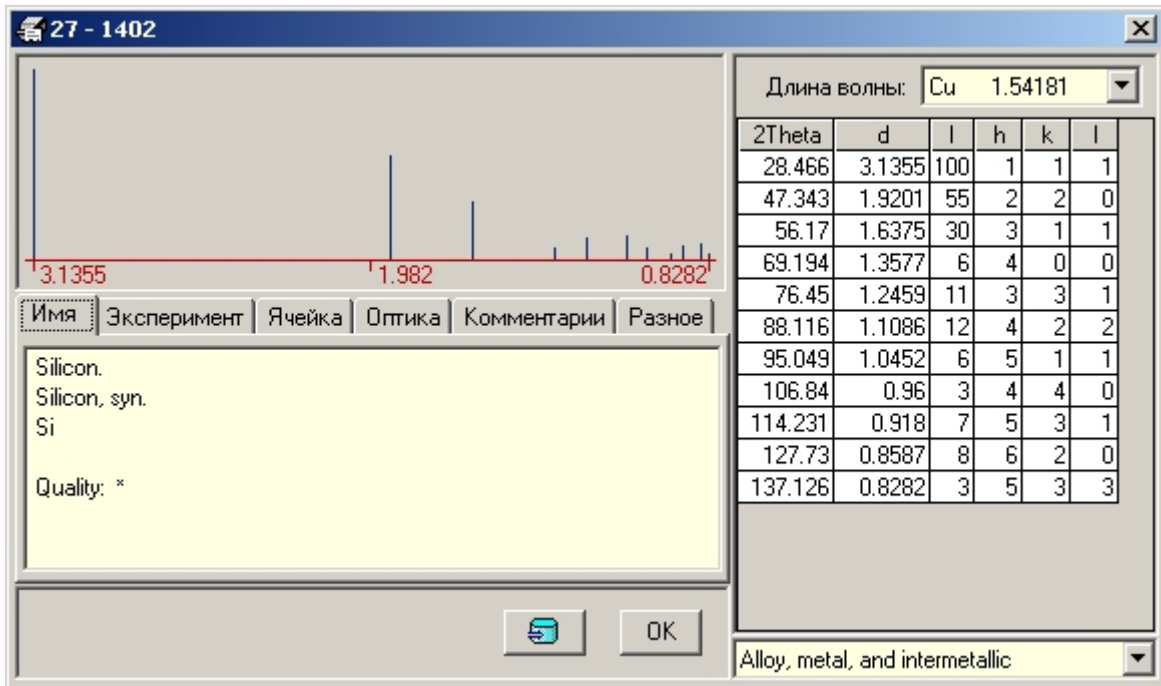


Рисунок Б.9 – Карточка из базы данных PDF. Окно программы PDWin (“Работа с картотекой”), закладки “Имя” и “Ячейка”

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Внешний вид минидифрактометра «Дифрей» с компьютером



Габаритные размеры дифрактометра 520×470×180 мм, масса 20 кг

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Интернет-ресурсы по кристаллографии, рентгеновскому аналитическому оборудованию

1. [www.iucr.org]. Международный союз по кристаллографии – International Union of Crystallography (IUCr). Имеются страницы [www](http://www.iucr.org)-ссылок на ресурсы по базам данных, программному обеспечению для рентгенодифракционного анализа, статьи учебного характера на английском языке.
2. [www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html]. База данных по структуре неорганических кристаллов – Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), принадлежащая Институту физики в Карлсруэ – Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Германия и Национальному институту стандартов и технологии – National Institute of Standards and Technology (NIST), США. База содержит полные кристаллографические сведения по монокристаллам, включая координаты атомов в элементарной ячейке; позволяет визуализировать кристаллическую структуру (дает трехмерное изображение в модели шаров-стержней); позволяет проводить поиск по элементному составу вещества, тем или иным характеристикам симметрии кристалла. Объем базы на начало 2008 года 104 тыс. структур. База не содержит экспериментальных порошковых дифрактограмм (хотя позволяет выводить расчетные порошковые дифракционные спектры) и не ориентирована на рентгенофазовый анализ. Данные ICSD используются в PDF-базах ICDD. Демо-версию ICSD можно свободно получить по адресу [www.icsd-usergroup.net].
3. [<http://database.iem.ac.ru/mincryst>]. МИНКРИСТ – российская база кристаллографических данных, подобная ICSD. Содержит около 7 тыс. записей, охватывающих некоторые простые вещества и соединения (в основном оксиды), но главным образом минералы и их синтетические аналоги. Исходная информация по монокристаллам берется из открытых источников (журнальные статьи, Интернет). Программа рассчитывает для $\text{Cu-K}\alpha_1$ излучения порошковые стандартные дифрактограммы (поликристалл-стандарты), которые выводятся в графическом и табличном виде. Доступ к [www](http://www.iem.ac.ru/mincryst)-версии МИНКРИСТ бесплатный.
4. [www.chem.msu.su/rus/elibrary]. Электронная библиотека учебных материалов химического факультета МГУ, содержит раздел “Кристаллохимия”. В последнем, в частности, в электронном виде представлен учебник В.С.Урусова "Теоретическая кристаллохимия" [10].
5. [www.bourestnik.spb.ru]. ОАО НПП "Буревестник" (С-Петербург) – производитель рентгеновских дифрактометров ДРОН. В каталоге продукции имеются краткие описания последней выпускаемой модели ДРОН-7 и программного обеспечения к прибору.
6. [www.bruker.ru]. Русскоязычный сайт группы компаний Bruker (Германия), в том числе фирмы Bruker AXS, выпускающей рентгеновские дифрактометры и рентгеноспектральное оборудование. Содержит рекламные описания приборов, дающие представление о современном уровне развития рентгенодифракционной аналитической техники.

Справочная информация

Минидифрактометр «Дифрей» входит в приборный парк учебно-научного Центра коллективного пользования “Химическая сборка наноматериалов”:

190013, г.Санкт-Петербург, Московский пр. 26, СПбГТИ(ТУ), кафедра химической нанотехнологии и материалов электронной техники. Руководитель – проф., доктор хим. наук Малыгин Анатолий Алексеевич

Тел. (812)316-46-48

Факс (812)316-46-57

www.lti-gti.ru

Ответственный за эксплуатацию прибора

ст. научн. сотр., канд. хим. наук Абызов Андрей Михайлович,

тел. (812)494-92-86

Литература

1. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие для вузов. – 4-е изд. – М.: МИСИС, 2002. – 360с.
2. Качанов Н.Н., Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов (практическое руководство). – М.: Машгиз, 1960. – 216с.
3. Азаров Л., Бугер М. Дж. Метод порошка в рентгенографии. – М.: Изд. иностр. литер., 1961. – 363с.
4. Зевин Л.С., Хейкер Д.М. Рентгеновские методы исследования строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1965. – 362с.
5. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. – М.: Недра, 1974. – 184с.
6. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / В.Н. Герасимов, Е.М. Доливо-Добровольская, Е.М. Каменцев и др. Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1975. – 399с.
7. Эткинс П. Физическая химия. Т.2. – М.: Мир, 1980. – 584с.
8. Асланов Л.А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа: Учеб. пособие для вузов. – М.: Изд-во МГУ, 1983. – 288с.
9. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. школа, 1984. – 376 с.
10. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия: Учебник для геохим. и хим. спец. вузов. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
11. Вест А. Химия твердого тела. Т.1. – М.: Мир, 1988. – 588с.
12. Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Г., Федорченко И.Н. Кристаллография, минералогия, петрография: Учеб. пособие для вузов. – М.: Metallurgia, 1990. – 262с.
13. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия: Учебник для техникумов. – М.: Metallurgia, 1991. – 432 с.
14. Иванов А.Н., Ягодкин Ю.Д. Рентгеноструктурный анализ поверхностного слоя (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т.66, №5. С.24-35.

Кафедра химической нанотехнологии и материалов электронной техники

Учебное пособие

**Рентгенодифракционный анализ поликристаллических веществ на
миниdifрактометре «Дифрей»**

Андрей Михайлович Абызов

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60×90 1/16
Печ. л. 6. Тираж 100 экз.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), ИК “Синтез”. Зак. 71 от 21.04.08

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26