

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ГОУ ВПО ИГУ)
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

Г.А. Кузнецова

**Качественный рентгенофазовый
анализ**
Методические указания

Иркутск 2005 г

Введение

Информацию об элементном составе различных объектов (горных пород, минералов, химических соединений, сплавов и т. д.) можно получить с помощью разнообразных аналитических методов, чаще всего предполагающих разрушение вещества. Число химических элементов, из которых построены материальные тела, ограничено, и варианты состава ограничены их количеством лишь не намного превышающим 100. В то же время сложные вещества, образующиеся в результате соединения элементов между собой, исчисляются многими сотнями тысяч. Эти сложные вещества обладают самыми разнообразными свойствами, причем различие этих свойств обуславливается различиями химического состава и различиями во взаимном расположении атомов (структуре). Лишь дифракционные методы (рентгеновский, нейтронографический или электронографический) обладают уникальной возможностью давать характеристику кристаллическим фазам. *Понятие кристаллическая фаза определяет пространственно однородное, равновесное состояние вещества, характеризуемое определенным элементным составом и структурой.*

Основные преимущества рентгенографического анализа заключается в том, что исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственно определение вещества или его составляющих. Рентгеновские лучи исследуют кристалл, т.е. само соединение; более того, в случае полиморфных тел рентгеновские лучи дают возможность различить отдельные модификации, свойственные данному веществу (сера ромбическая и моноклинная, $CaCO_3$ - кальцит или арагонит). Для исследования вещества требуется очень небольшое количество вещества, которое в процессе проведения аналитической операции не разрушается.

Тело определенного химического состава в результате какого-либо физического воздействия (механического, термического) может в сильной степени изменять свои свойства. Большей частью это обуславливается изменением кристаллической структуры (фазовое превращение) или искажением этой структуры под действием внешних сил или внутренних напряжений. Дифракционные методы позволяют подмечать малейшие изменения в состоянии атомной решетки кристалла, не улавливаемые другими методами. Значение структурных исследований весьма велико. Определение связи между атомной структурой и свойствами вещества позволяет устанавливать рациональный контроль за технологическими процессами, раскрывать причины изменения этих свойств под действием того или иного фактора, дает возможность более сознательно управлять технологическим процессом и изменять его в нужном направлении.

На практике наибольшее распространение получил рентгеновский порошковый метод, который в основном и используется в рентгенофазовом анализе. Проблеме рентгенофазового анализа как метода идентификации кристаллических фаз посвящено достаточно большое количество публикаций, статей, обзоров, монографических изданий (различные руководства и учебные пособия). Этот метод в настоящее время наиболее применим по сравнению с другими рентгеновскими методами. Объяснение этому заключено в том, что многие природные и синтетические, технически важные материалы чаще всего находятся в поликристаллическом состоянии, и только в таком состоянии возможно изучение их структуры и свойств. Поликристаллический материал

представляет собой совокупность множества мелких, чаще всего, разориентированных кристалликов, которые могут быть плотно сцеплены между собой как в металлах и сплавах или находиться в виде измельченного порошка. Иногда поликристаллическое вещество может состоять из кристалликов различных фаз.

Преимуществом метода порошка является следующее:

- препарат не разрушается при анализе;
- для анализа требуется небольшое количество вещества;
- отсутствует необходимость выращивания и ориентировки монокристаллов соединения;
- относительная простота необходимых расчетных операций (нахождение значений $d_{(hkl)}$ и оценка интенсивности отражений $I_{(hkl)}$);
- возможность различать модификации и изомеры одного и того же химического соединения.

Рентгенография поликристаллических образцов позволяет:

- определять состояния твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями);
- определять параметры элементарной ячейки неизвестного вещества;
- производить структурный анализ несложных структур - определять координаты атомов в элементарной ячейке;
- исследовать фазовые переходы;
- исследовать фазовый состав вещества (выполнять качественный и количественный анализы).

Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей решеткой, определенным химическим составом и определенным распределением атомов по элементарной ячейке решетки. Геометрия решетки определяет собой набор межплоскостных расстояний (следовательно, брэгговских углов φ при дифракции на заданном излучении). Индивидуальность и распределение атомов определяет интенсивность дифрагированных лучей. Т.е. дифракционная картина является как бы своеобразным «паспортом» химического соединения, его «дактилоскопическим отпечатком», по которому можно установить, какому из уже известных ранее соединений соответствует полученная рентгенограмма. Поэтому метод рентгеновского фазового анализа называют иногда методом рентгеновской дактилоскопии.

Качественный рентгенофазовый анализ заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ и соответствующих интенсивностей линий $I_{(hkl)}$ рентгеновского спектра;

Количественный анализ заключается в определении количества тех или иных фаз в смеси; определении средних размеров кристаллов, зерен в образце, функции распределения их по размерам, по анализу профиля линий; изучении внутренних напряжений - проведении анализа профиля дифракционных линий и сдвига положения этих линий; изучении текстур, т.е. характера преимущественной ориентации кристаллитов. Количественный рентгеновский фазовый анализ основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания c_i соответствующей фазы в исследуемом объекте.

Целью лабораторной работы является изучение метода качественного рентгеновского фазового анализа.

1. Сущность метода рентгенофазового анализа

Рентгенометрический метод определения кристаллических веществ по рентгendifракционным спектрам впервые был разработан в 1938 г. независимо друг от друга А. К. Болдыревым и В. П. Михеевым в СССР и Дж. Д. Ханавальтом, Х. В. Ринном и П. К. Фревелем в США.

В основе рентгенофазового анализа (РФА) лежат следующие принципы:

- порошковая дифракционная картина является индивидуальной характеристикой кристаллического вещества;
- каждая кристаллическая фаза дает всегда одинаковый дифракционный спектр, характеризующийся набором межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ и соответствующих интенсивностей линий $I_{(hkl)}$, присущим только данной кристаллической фазе;
- рентгendifракционный спектр от смеси индивидуальных фаз является суперпозицией их дифракционных спектров;
- по дифракционному спектру смеси возможна количественная оценка соотношения кристаллических фаз, присутствующих в изучаемом образце. Соотношение интенсивностей присутствующих в конкретном образце кристаллических фаз пропорционально содержанию фаз в нем.

Рентгенофазовый анализ по дифракционным спектрам от поликристаллических образцов является эмпирическим методом, включающим количественное (!) сопоставление значений $d_{(hkl)}$ изучаемого образца с соответствующими значениями $d_{(hkl)}$ одного или более эмпирических справочных стандартов при качественном (!) сравнении интенсивностей линий в спектрах образца и стандартов. Из этого следует, что для проведения рентгенофазового анализа неизвестного вещества (идентификации вещества) требуется набор надежных справочных стандартов кристаллических фаз, представленных совокупностью величин $d_{(hkl)}$ и $I_{(hkl)}$ - «рентгendifракционных спектров».

Использование термина «рентгendifракционный спектр» впервые было предложено М. М. Уманским. Под этим термином понимается совокупность следующих групп сведений об индивидуальной кристаллической фазе (химическом соединении, минерале, простом веществе и т. п.):

- идентификатор кристаллической фазы (название, химическая формула, номер по какому-либо каталогу);
- сведения о физико-химических свойствах фазы (внешний облик, цвет, оптические характеристики, твердость, плотность и др.) и химическом составе;
- сведения о структуре фазы (параметры элементарной ячейки, число формульных единиц, модель структуры);
- сведения об условиях получения и способах обработки рентгendifракционного спектра;
- рентгendifракционный спектр либо в сжатом виде (в форме штрих диаграммы), либо в виде таблицы $d_{(hkl)}$, $I_{(hkl)}$ и результаты его индицирования;
- ссылки на использованную литературу.

То есть, порошковые рентгendifракционные данные объединяют рентгendifракционный спектр индивидуальной кристаллической фазы, результаты его обработки (индицирование, внесение поправок на систематические погрешности, сведения о структуре) и необходимую или полезную дополнительную информацию, полученную другими методами, подтверждающими ее индивидуальность, и повышающую надежность рентгendifракционного спектра.

Включаемая в порошковые рентгendifракционные данные информация, как правило, неоднозначна. В ней обязательно должен присутствовать идентификатор индивидуальной кристаллической фазы и соответствующий ему рентгendifракционный спектр; что касается остальных сведений, то они могут полностью или частично отсутствовать. Объем информации определяет возможности использования порошковых рентгendifракционных данных. Естественно, чем более полная информация о кристаллической фазе содержится в порошковых рентгendifракционных данных, тем шире возможности их использования (в том числе и для решения информационно-справочных задач).

2. Сборники дифракционных данных и работа с ними

Наиболее полными сборниками рентгенограмм являются «Рентгенометрический определитель минералов» В. И. Михеева и «Рентгенометрическая картотека», издаваемая до 1970 г. Американским обществом по испытанию материалов (ASTM). Последующие выпуски издаются Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). В настоящее время картотека содержит 40 выпусков (секций), в которых насчитывается более 40000 карточек с дифракционными данными для неорганических и органических соединений и минералов. «Рентгенометрический определитель минералов», составленный В. И. Михеевым и Э. П. Сальдау содержит обширные сведения, ключ для определения минералов по пяти наиболее интенсивным линиям; детальное описание рентгенограмм минералов; список литературы; указатель минералов и подробное оглавление, в котором дана классификация минералов, используемая в определителе. При анализе минеральных препаратов предпочтительнее пользоваться этим определителем. Кроме общих существуют специальные определители для отдельных групп минералов. При анализе минералов или соединений определенного класса пользоваться ими удобнее, чем крупными определителями общего характера.

Рентгенометрические определители имеют указатели по названиям минералов и химическим формулам, где приведены межплоскостные расстояния для трех, пяти или восьми интенсивных линий.

Если требуется найти рентгеновские данные для известного минерала (соединения), удобно пользоваться указателем, составленным по алфавитному, минералогическому или химическому признаку. Если химический состав исследуемого образца не известен, можно воспользоваться ключом, который позволяет по межплоскостным расстояниям нескольких наиболее интенсивных линий определить минерал или соединение. При этом предпочтительнее использовать линии малоугловой области, поскольку их мало, и они более однозначно характеризуют данный минерал. Для изоморфных смесей положение исследуемого образца в изоморфном ряду можно определить лишь по точным значениям межплоскостных расстояний.

Значения $d_{(hkl)}$ и $I_{(hkl)}$ в определителе и полученные из эксперимента могут заметно различаться в связи с переменным составом многих минералов и погрешностями опыта. Поэтому следует обращать внимание на сходство всего мотива рентгенограммы. Значениям $d_{(hkl)}$ и $I_{(hkl)}$, полученным из расчета рентгенограммы, обычно отвечают несколько веществ в ключе. Для них находят соответствующие карточки справочника с полными данными и сравнивают их с экспериментальными. Если после определения одного минерала на рентгенограмме выявляются дополнительные линии, то из них выбирают также несколько наиболее интенсивных, по которым определяют второй минерал, входящий в образец.

При идентификации химических соединений и смесей целесообразно пользоваться «Рентгенометрической картотекой», где представлен более широкий круг соединений, чем в других определителях. Картотека снабжена указателями, составленными в форме книги. В указателе Дж. Д. Ханавальта приведены значения $d_{(hkl)}$ и относительные интенсивности трех самых интенсивных отражений в трех циклических перестановках. Значения $d_{(hkl)}$ разбиты на группы, названные группами Ханавальта, путем деления всего интервала межплоскостных расстояний

от 10 до 1 Å на 87 отрезков. Количества троек самых интенсивных линий в последовательных интервалах приблизительно одинаковы. В указателе Дж. Д. Ханавальта приведена также химическая формула вещества и номер карточки в картотеке.

Расширение картотеки и охват ею новых областей привели к созданию нового указателя, названного указателем В. Л. Финка. В нем даны межплоскостные расстояния для восьми самых интенсивных отражений каждой рентгенограммы. Индекс к значениям $d_{(hkl)}$ указывает на относительную интенсивность этих отражений, по 10-балльной шкале. Восемь величин $d_{(hkl)}$ даны в восьми различных местах указателя. В первой записи величины $d_{(hkl)}$ расположены в порядке уменьшения их численных значений. Достоинством указателя является то, что и вторые линии расположены по убыванию значений $d_{(hkl)}$.

Совокупности значений межплоскостных расстояний разбиты на группы. Включение в группу определяется величиной первого слева $d_{(hkl)}$. Порядок внутри группы зависит от значения второго слева $d_{(hkl)}$. Далее в строчке указано химическое или минералогическое название вещества, химическая формула и номер карточки. Указатель В. Л. Финка стал основным в настоящее время. При отсутствии самой картотеки он может быть использован для идентификации веществ. Кроме того, к картотеке прилагается указатель химических соединений и минералов, с помощью которого можно найти карточку известного соединения. Все вещества в указателе расположены в алфавитном порядке их химических названий на английском языке и приведены несколько раз в соответствии с различными наименованиями соединения. Для каждого вещества в этом указателе дано название, химическая формула, значение $d_{(hkl)}$ для трех наиболее интенсивных линий и номер карточки.

В 1973 г. Объединенный комитет порошковых дифракционных стандартов выпустил три книги-указателя, содержащие данные из предыдущих выпусков и дополненные новыми. Один из этих указателей составлен по методу Ханавальта,

второй - по методу Финка, третий представляет алфавитный указатель. В 1974 г. был опубликован сборник порошковых дифракционных данных для минералов. Он содержит около 2600 рентгенограмм, характеризующих 1900 минералов. Этот сборник состоит из двух частей (книг). В первой собраны карточки, извлеченные из двадцати трех выпусков «Рентгенометрической картотеки». Во второй содержатся ключевые таблицы для определения минералов по дифракционным порошковым данным по системе Ханавальта (восемь линий, из которых первые три самые интенсивные), а также перечень всех представленных минералов по минералогическим и химическим названиям. Оба перечня сопровождаются данными по трем наиболее интенсивным линиям рентгенограммы и ссылкой на соответствующую карточку.

Определение фазового состава смесей минералов осложняется тем, что одна и та же линия на рентгенограмме может принадлежать одновременно нескольким фазам. Причем наиболее четко проявляются линии тех компонентов смеси, которые составляют ее основную массу. Поэтому определение фазового состава смеси начинают с идентификации основной фазы. Для этого на рентгенограмме выделяют самую интенсивную линию. По значению $d_{(hkl)}$ для нее в указателе В. Л. Финка находят соответствующую группу, в которой последовательно проводят поиск по этому $d_{(hkl)}$ в сочетании с каждым из $d_{(hkl)}$ для наиболее интенсивных линий рентгенограммы смеси. При совпадении выбранных по рентгенограмме значений $d_{(hkl)}$ для самых интенсивных линий со значениями $d_{(hkl)}$, приведенными в указателе, детально сопоставляют $d_{(hkl)}$ и $I_{(hkl)}$ отобранных карточек и рентгенограммы и определяют один из компонентов смеси. Определив главную фазу, из оставшихся отражений выбирают самое интенсивное и проводят идентификацию аналогичным образом. При определении второй фазы целесообразно пересчитать интенсивности оставшихся отражений, приняв интенсивность самого сильного из них за 100. Определение второстепенных компонентов смеси затрудняется тем, что на рентгенограмме проявляются иногда лишь 2-3 линии компонента с малым содержанием, что недостаточно для однозначной диагностики. Поэтому при рентгеновском фазовом анализе смесей, прежде чем приступить к поиску и идентификации фаз, нужно определить, с группы соединений какого элемента начать поиск. Для этого необходимо знать, с каким материалом проводят исследование, иметь данные о химическом составе, условиях получения, легирующих элементах, режиме термообработки и т.д., желателен учет минералогические характеристики вещества: парагенетические ассоциации, спайность, твердость, цвет, плотность и др.

Существует несколько разработок информационных систем на основе ЭВМ для автоматического проведения качественного фазового анализа. Однако все эти разработки не исключают, а наоборот, предполагают участие исследователя в получении результата. Как правило, в результате автоматического проведения качественного фазового анализа выдается несколько возможных вариантов (карточек эталонных рентгенограмм). Исследователь должен выбрать из них одну, наиболее соответствующую исследуемому веществу по каким-то дополнительным, имеющимся в распоряжении исследователя, сведениям о физических свойствах, элементном составе исследуемого объекта. Поэтому необходимо знание экспериментальных основ проведения рентгенофазового анализа.

В качестве единицы измерения длины волны рентгеновского излучения, межплоскостных расстояний и параметров элементарных ячеек в рентгеноструктурном анализе используется внесистемная единица - ангстрем ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-8} \text{ см}$). Использование этой единицы измерения обусловлено тем, что:

- в ангстремах указаны величины дифракционных спектров справочных стандартов во всех базах данных;
- в публикациях Международного союза кристаллографов такие данные приводятся в ангстремах;
- в подавляющем большинстве справочников и аналогичных им изданий по физике, химии и кристаллографии величины атомного и субатомного порядка определены также в ангстремах. Наконец, использование нанометров вместо ангстремов приводит к значительному увеличению объема печатной продукции.

В качестве примечания необходимо отметить, что все данные о длинах волн или межплоскостных расстояниях в кристаллах, приводившиеся в литературе до 1947 г., обозначались ангстремами, но на самом деле это килоиксы. Килоикс (кХ) -

это экспериментально найденная условная величина. $1 \text{ кХ} = 1,00202 \text{ \AA}$.

3. Сущность метода рентгеновского фазового анализа

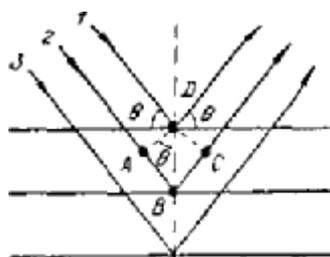


Рис. 1. Схема "отражения" рентгеновских лучей от атомных плоскостей.

В методе РФА, использующем явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, применяется излучение с длиной волны λ порядка величины межатомных расстояний в кристалле. Если любая точка (узел) кристаллической решетки способна рассеивать падающее рентгеновское излучение, то при определенных условиях между волнами, рассеянными отдельными электронами за счет разности фаз, возникает суммарная амплитуда рассеяния атомами. Для нахождения условий возникновения дифракционных максимумов кристалл можно представить совокупностью параллельных, равноотстоящих друг от друга атомных плоскостей, ориентация которых в кристалле задается индексами

(hkl) . В кристаллической решетке систему параллельных плоскостей можно проводить различным образом. Системам таких плоскостей будут соответствовать определенные расстояния между соседними плоскостями $d(hkl)$ - межплоскостные расстояния. Пусть на одну из таких систем падает под углом q рентгеновский луч. Он будет свободно проходить через одноатомный слой и частично отразится под тем же углом q . Волны, «отраженные» разными плоскостями (рис. 1), взаимодействуют между собой - интерферируют. Результирующая интерференции когерентных волн определяется их амплитудами и относительными фазами. Амплитуды волн, «отраженных» плоскостями одной серии, можно считать одинаковыми, если пренебречь ослаблением рентгеновского излучения при его проникновении в глубь кристалла. Относительные фазы волн зависят от величины межплоскостного расстояния $d(hkl)$ и угла падения-«отражения» луча q . Так

разность хода лучей 1 и 2 $\Delta = AB + BC = 2d \sin q$, а их относительная фаза $j = \Delta/l$ периодична с периодом l .

В общем случае соседние плоскости "отражают" в разных фазах. Для лучей 1 и 3 разность хода удваивается, для 1 и 4 - утраивается и т. д. В случае множества «отражающих» плоскостей можно подобрать такую удаленную от поверхности плоскость k , для которой $\Delta = l/2$, т. е. она «отражает» в противоположной фазе относительно первой плоскости: лучи 1 и k гасят друг друга. Аналогично гасятся лучи 2 и $k+1$, 3 и $k-2$ и т. д., т. е. интенсивность результирующей волны равна нулю. И лишь когда все плоскости «отражают» в одной фазе, т. е. разность хода составляет целое число длин волн $\Delta = nl$, отраженные лучи будут усиливать друг друга максимальным образом. Раскрыв величину Δ , получим уравнение Брэгга - Вульфа:

$$nl = 2d_{(hkl)} \sin q \quad (1)$$

Оно показывает, что плоскости из атомов «отражают» рентгеновские лучи иначе, чем зеркало отражает видимый свет. При «отражении» рентгеновского излучения с длиной волны l от плоскостей с межплоскостным расстоянием d_{hkl} дифракционные лучи возникают лишь под углами $q = \arcsin(nl / 2d_{(hkl)})$. Целые числа $n = 1, 2, 3 \dots$, показывающие, сколько длин волн укладывается в разности хода лучей, «отраженных» соседними плоскостями, называют порядком отражения. Из эксперимента определить порядок отражения n не всегда возможно. Поэтому обычно рассчитывается отношение $d_{(hkl)} / n$. В этом случае символ рентгеновского отражения hkl будет включать и порядок отражения, т. е. hkl есть $n(hkl) = nhknl$, то $d_{(hkl)} / n = d_{hkl}$ уравнение Брэгга - Вульфа принимает вид $l = 2d_{hkl} \sin q$.

Приведенный вывод условий дифракции не строг. Предполагается, что рентгеновские лучи:

- «отражаются» плоскостями из атомов, хотя реально они рассеиваются каждым электроном кристалла независимо;
- не преломляются при переходе из воздуха в кристалл и из кристалла в воздух;
- не ослабляются по мере проникновения в глубь кристалла и т. д.

Кроме того, считается, что:

- электроны атома рассеивают как свободные электроны, т.е. связь с ядром слабая;
- период движения электрона по орбите намного больше периода колебаний падающего излучения, т.е. рассеивание происходит на неподвижном электроне.

4. Способы получения рентгенограмм

Экспериментально рентгенограммы исследуемых объектов могут быть получены с применением различных рентгеновских камер на рентгеновских установках с фотографической регистрацией (установки УРС-2,0; УРС-60 и т.д.) и с применением регистрации дифракционной картины с помощью детекторов рентгеновского излучения (дифрактометры рентгеновские общего назначения ДРОН-2; ДРОН-3 и т.д.).

В результате проведения исследований на дифрактометре получается дифрактограмма (рентгendifракционный спектр) в виде заданной по точкам

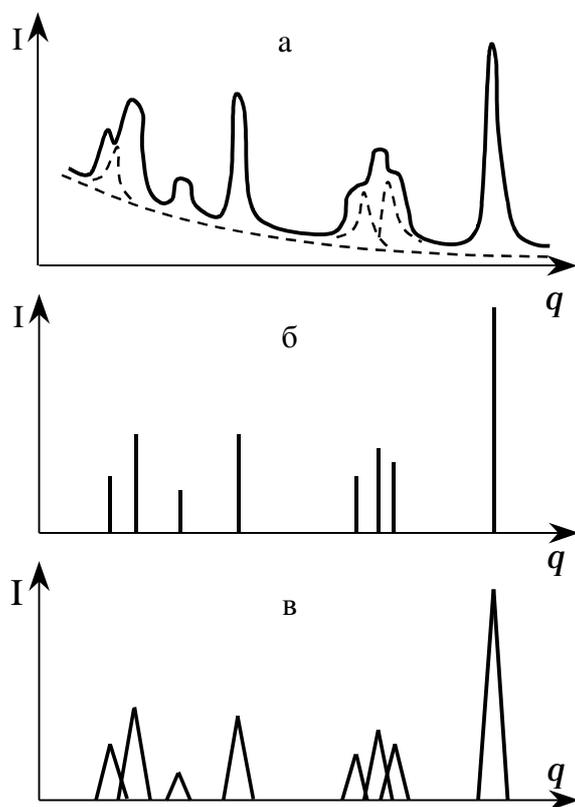


Рис 2. Рентгendifракционный спектр: а – реальный спектр (штриховой линией показаны уровень фона и разделение наложенных линий на компоненты), б – штрих-диаграмма, в – модельное представление линий спектра в виде треугольных распределений.

спектральной функции, выведенной на цифropечать, перфоленту, или в виде графического изображения этой функции на ленте самописца. Для краткости будем употреблять термин дифрактограмма или рентгенограмма, хотя использование термина «рентгendifракционный спектр» является более правильным. Он отражает физическую специфику получения спектра и указывает, что дифрактограмма относится к информации спектрального типа. Тем самым подчеркивается информационная общность дифракционного спектра со спектральной информацией иной физической природы (оптическими, ИК-, УФ-, масс-спектрами, хроматограммами и т. д.), которая выражается в сходности процедур предварительной и окончательной обработки экспериментальных данных подобного типа. Фрагмент рентгendifракционного спектра представлен на рис. 2а.

Современные дифрактометры позволяют получить дифракционный спектр в диапазоне углов $2q$ от 6-8 до 140-160 градусов с шагом $\Delta(2q) = 0,01 \div 0,05^\circ$. Если считать, что

половина диапазона полученного спектра относится к областям фона, то информативные области спектра (области линий) будут содержать порядка $7,5 \cdot 10^3$ - $15 \cdot 10^3$ точек. Таким образом, для точного представления дифракционного спектра, содержащего информацию о форме рентгеновских линий, необходимо хранить массивы, содержащие тысячи чисел (значений интенсивности). Однако для решения конкретных аналитических задач, как правило, нет необходимости в хранении всего спектра или его части в полном представлении, приведенном на рис. 2,а. Производится предварительная обработка спектра - отделение фона, определение положений пиков (по их максимумам или центрам тяжести), вычисление интегральных интенсивностей, результатом которой является сжатие спектральной информации примерно на два порядка. Такой сжатый дифракционный спектр представляется в виде совокупности пар значений $\{2q_i, I_i\}$ или $\{d_i, I_i\}$, где $2q_i$ или d_i определяет положение i -ой линии в шкале углов $2q$ или межплоскостных расстояний d_i , а I_i есть интегральная интенсивность i -ой

линии. Графически сжатый спектр представляется в виде штрих диаграммы (рис. 1.б).

Величины межплоскостных расстояний d определяются из уравнения Вульфа – Брэгга (1), где λ - длина волны используемого характеристического излучения, θ - угол скольжения.

5.Рентгеновские дифрактометры

Дифрактометры имеют в настоящее время наибольшее применение в рентгеноструктурном анализе. Применение дифрактометров сокращает продолжительность исследования, повышает чувствительность и точность измерения, позволяет расширить круг решаемых задач, исключить фотографическую и денситометрическую обработку пленки.

Дифракционная картина в дифрактометрах регистрируется не одновременно, как в фотометод, а последовательно. Детектор фиксирует интенсивность дифракции в узком угловом интервале в каждый момент времени. Поэтому интенсивность первичного пучка должна быть стабильной во времени, а схема съемки - фокусирующей для увеличения интенсивности в каждой точке регистрации. Это обеспечивается наличием у дифрактометров высокостабилизированного источника питания рентгеновской трубки, точного гониометрического устройства и блоков электронной регистрации.

Основными частями рентгеновского дифрактометра являются:

- рентгеновская трубка;
- генераторное устройство, обеспечивающее подачу на трубку выпрямленного высокого напряжения;
- система стабилизации напряжения на трубке, анодного тока и тока накала;
- питание цепи накала трубки;
- система охлаждения рентгеновской трубки;
- система регулирования, контроля и обеспечения безопасности работы;
- блок установки образцов (гониометр);
- блок регистрации спектров (самописец).

Гониометрические устройства современных дифрактометров общего назначения комплектуются, различными приставками и приспособлениями, позволяющими проводить на данных установках разнообразные, исследования. Наряду с фазовым анализом эти устройства позволяют проводить исследование монокристаллов, текстур, изучение объекта при высоких и низких температурах, регистрировать отражения в малоугловой области.

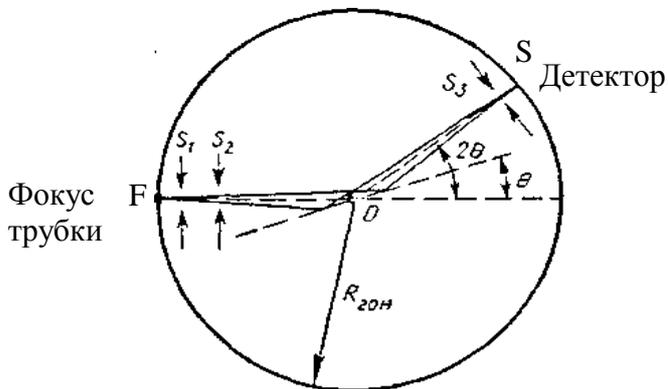


Рис. 3. Ход лучей в гониометре с фокусировкой по Брэггу - Brentано.

В дифрактометрах применяется фокусировка от плоского образца по методу Брэгга-Брентано (рис.3), допускающая вращение образца в собственной плоскости. Источник излучения F и щель S детектора располагаются на окружности R, в центре которой находится плоский образец. При фокусировке плоскость образца касается фокусирующей окружности. Для этого плоскость

образца при $q=0$ устанавливаются вдоль первичного пучка. При изменении положения детектора образец поворачивается на угол q , в два раза меньший угла поворота детектора. Связь 1:2 между валами держателя образца и детектора осуществляется с помощью зубчатой передачи. Источник излучения, лежащий на фокусирующей окружности, - проекция фокуса трубки. Расходимость первичного пучка в горизонтальной плоскости ограничивается установкой сменных щелей различной ширины S_1, S_2, S_3 , в вертикальной плоскости - щелями Соллера, устанавливаемыми между S_1 и S_2 и S_3 и детектором.

Все детали, определяющие геометрию съемки, а также держатель образца и детектор устанавливаются на гониометрическом устройстве. Держатель образца и детектор приводят в движение синхронным электродвигателем для регистрации рентгенограммы при помощи самописца. Скорость вращения образца и счетчика устанавливаются с помощью редуктора. Для синхронизации лентопротяжного устройства с вращением образца и счетчика по схеме $q-2q$ через заданные угловые интервалы из гониометра на самописец подаются сигналы (штрих-отметки). Держатель образца вставляют в специальную приставку, за счет которой во время записи рентгенограммы образец может вращаться относительно нормали к отражающей плоскости.

Интенсивность рентгеновских лучей, попадающих в детектор, измеряется скоростью счета импульсов $n = N/t$, где N - число импульсов, зарегистрированных за время t . Погрешность измерения тем меньше, чем выше интенсивность отражений или больше время измерения. Мерой искажения профиля пиков служит произведение RCz : RC - постоянная времени регистрирующего прибора, z - скорость съемки. Получение точных значений углов $2q$ и максимально возможной светосилы достигается тщательной юстировкой прибора.

Правильность юстировки дифрактометра контролируется периодической регистрацией спектров эталонного образца (например, порошок α -кварца или, что еще лучше, монокристалл). При этом контролируют положение и интенсивность дифракционных пиков, а также уровень фона.

6. Рентгеновские трубки

Источником рентгеновского излучения в рентгеноструктурном анализе являются откаченные рентгеновские трубки (с вакуумом 10^{-5} - 10^{-6} мм рт. ст.), представляющие собой мощный диод, в котором поток ускоренных, обладающих высокой энергией, электронов бомбардирует материал анода.

Катодом рентгеновской трубки служит вольфрамовая нить накала, расположенная на расстоянии 5-10 мм от анода. Для фокусировки электронного пучка ее помещают на дне металлического колпачка, который соединен с нитью и имеет отрицательный по отношению к аноду потенциал. Ток накала 3,2- 4,0 А. В трубках с круглым фокусным пятном нить накала изготовлена в виде плоской спирали, в трубках с линейным фокусом - в виде цилиндрической. Для нормальной работы трубки необходим указанный выше вакуум. Низкий вакуум в трубке приводит к быстрому перегоранию катода.

Анод - массивное тело из металла, обладающего высокой тепло- и электропроводностью, на основании которого напаяна тонкая металлическая пластинка - рабочая часть анода, поверхность которой - зеркало анода - обращена

к катоду. Зеркала анодов изготавливают из металлов, для которых длины волн рентгеновского излучения лежат в пределах от 2,29 до 0,71 ангстрем (*W, Cr, Fe, Cu, Ni, Co, Mo, Ag*). Элементы с меньшими атомными номерами не используются, так как их излучение в значительной мере поглощается стенками трубки и воздухом. Элементы более тяжелые, чем *Mo*, в качестве источника монохроматического излучения неудобны, т.к. они дают слишком интенсивное «белое» излучение, которое создает на рентгенограммах нежелательный фон.

Освобожденные в результате термоэлектронной эмиссии электроны образуют вокруг нити накала (катода) «электронное облако». Под действием приложенного высокого напряжения электроны движутся к аноду. При торможении электронов на поверхности анода их кинетическая энергия переходит в тепловую энергию и рентгеновское излучение. При напряжениях на трубке 20-80 кВ энергия рентгеновских лучей составляет не более 1-2% затраченной энергии. Вследствие этого анод необходимо охлаждать проточной водой. Прекращение подачи воды приводит к расплавлению зеркала анода и выходу трубки из строя. Во избежание этого в рентгеновских аппаратах имеется реле, автоматически выключающее высокое напряжение при уменьшении напора воды ниже заданного значения. Удельную нагрузку на единицу поверхности фокального пятна на аноде можно повысить за счет уменьшения размеров пятна (острофокусные трубки). Значительное увеличение мощности трубки достигается применением вращающегося анода.

Окна для выхода рентгеновских лучей делают из вакуумно-плотного металлического бериллия или литий-бор-бериллиевого стекла, слабо поглощающего рентгеновские лучи. Трубки с линейным фокусом имеют два окна, с круглым фокусом - четыре.

В рентгеноструктурном анализе используются различные модификации рентгеновских трубок типа БСВ. Это означает, что:

- трубка электрически безопасная, для работы в защитном кожухе, с защитой от рентгеновских лучей;
- предназначена для структурного анализа;
- обязательно водяное охлаждение.

На цоколе трубки обязательно указывается материал зеркала анода, определяющий длину волны характеристического излучения.

7. Сплошное и характеристическое рентгеновское излучение

При бомбардировке вещества быстролетающими электронами (или другими заряженными частицами) возникает электромагнитное излучение с длиной волны от 10^{-4} до 800 ангстрем - рентгеновское излучение. Оно невидимо для глаз человека и регистрируется благодаря способности засвечивать светочувствительные материалы (фотографическая регистрация), вызывать свечение вещества (люминесцентные экраны, сцинтилляционные счетчики). Распространяются рентгеновские лучи, как все электромагнитные волны, прямолинейно, не отклоняясь электрическими и магнитными полями. На границе сред они преломляются. Коэффициент преломления рентгеновских лучей близок к единице.

Спектр рентгеновских лучей содержит два налагающихся друг на друга излучения: сплошное с непрерывной полосой различных длин волн и

характеристическое, состоящее из отдельных линий определенных длин волн (рис.4).

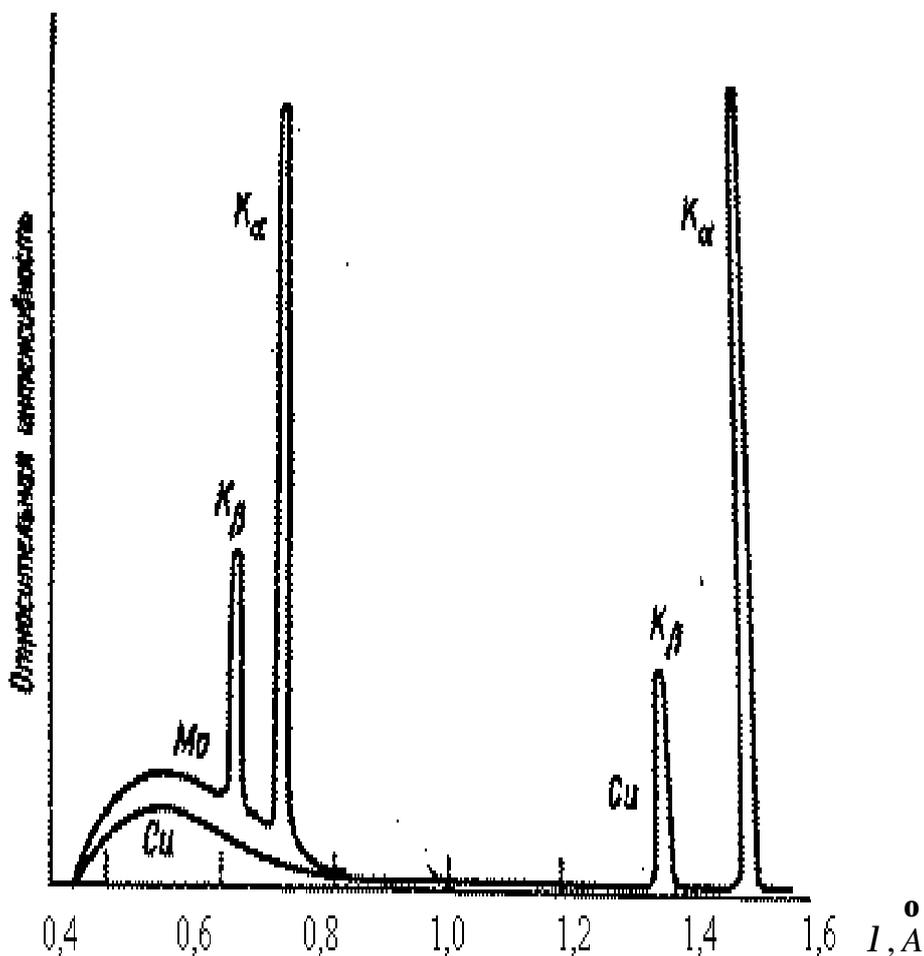


Рис.4 Спектр рентгеновских лучей

С точки зрения классической электродинамики сплошной спектр возникает при резком торможении электронов в поле ядер атомов анода.

Существование характеристического излучения объясняется на основе квантовой механики. Если падающий электрон обладает значительной энергией, то он может «выбить» электрон с одной из внутренних оболочек атома зеркала анода. Вакантное место занимает электрон с более высокого энергетического уровня, а избыток энергии реализуется в виде излучения (рис.5).

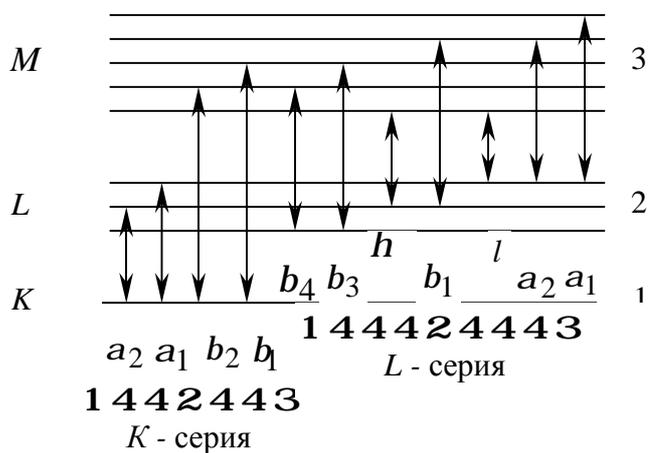


Рис.5.Схема переходов, порождающих характеристический рентгеновский спектр

Для получения качественной рентгенограммы исследуемого объекта необходимо выполнить ряд условий:

- отсутствие вторичного

характеристического излучения материалом образца, вуалирующего рентгенограмму. Интенсивное вторичное излучение возникает в том случае, если атомный номер вещества анода на 2-3 единицы больше атомного номера элементов исследуемого образца. Например, Fe ($Z = 26$) на излучении Cu - анода ($Z = 29$) дает интенсивное вторичное рентгеновское излучение, вуалирующее дифракционную картину;

- наличие достаточного количества линий;
- достаточную разреженность линий;
- условия 2 и 3 противоречивы. Чем меньше длина волны излучения, тем больше на рентгенограмме линий и хуже их разрешение.

В табл. 1 приведена характеристика линий K - серии для наиболее распространенных анодов.

Наиболее яркие линии принадлежат K - серии, в состав которой входят линии $K_{a1}, K_{a2}, K_{b1}, K_{b2}$ и др.

На малых углах q линии K_{a1} и K_{a2} на рентгенограммах обычно сливаются. Дублет a_1 и a_2 может разрешиться только при больших углах q у достаточно хорошо окристаллизованного материала. Обычно в этом случае при расчете используют средневзвешенное значение длины волны $(2I_{a1} + I_{a2})/3$, которое обозначают просто $K_{\bar{a}}$, что обусловлено соотношением $I_{K_{a1}} = 2I_{K_{a2}}$. Кроме того, на рентгенограмме выявляются линии K_b , которые отвечают длине волны K_{b1} . Остальные линии слабы и сливаются с общим фоном рентгенограммы.

8. Фильтры рентгеновского излучения

Для ослабления K_b - линий необходимо использовать фильтры из веществ с атомным номером на единицу меньше номера вещества анода. Такой b - фильтр поглощает излучение K_b - серии гораздо сильнее, чем K_a - серии, так как его край полосы поглощения приходится между линиями K_a и K_b . Фильтр берут в виде тонкой фольги или в виде порошка, который смешивают с цапонлаком и равномерно наносят на бумагу. При использовании b - фильтра интенсивность K_a - излучения также ослабляется. Это необходимо учитывать при выборе режимов регистрации рентгенограмм. В табл. 1 приведены данные о веществе и толщине слоя b - фильтра для разных анодов.

9. Приготовление поликристаллических образцов

При проведении рентгеновского фазового анализа поликристаллов с использованием дифрактометра используется плоский препарат. Это может быть нанесенный каким-либо способом на плоскость держателя порошок, или спрессованная из порошка таблетка, или срез (аншлиф) массивного поликристаллического агрегата, например металла. Оптимальный размер частиц в порошке ~ 10 мкм. Для достижения оптимальных размеров применяют просеивание предварительно измельченного образца через сита с заданным размером ячейки. Предварительное измельчение порошка производится в агатовой или чугунной ступке.

Таблица 1

Некоторые характеристики линий K - серии для наиболее распространенных анодов

Характеристика	Мягкие лучи			Средние лучи			Жесткие лучи	
	$Cr(24)$	$Fe(26)$	$Co(27)$	$Ni(28)$	$Cu(29)$	$Mo(42)$	$Ag(47)$	$W(74)$
$I K_a, \text{Å}$	2.29092	1.93728	1.79021	1.62912	1.54178	0.71069	0.56083	
$I K_{a1}, \text{Å}$	2.28962	1.93597	1.78892	1.65784	1.54051	0.70926	0.55936	0,208992
$I K_{a2}, \text{Å}$	2.29351	1.93991	1.79278	1.66169	1.54433	0.71354	0.56378	0,213813
$I K_b, \text{Å}$	2.08480	1.75653	1.62075	1.50010	1.39217	0.63255	0.49701	0,18439
$I_{a1}, \text{отн.}$	100	100	100	100	100	100	100	100
$I_{a2}, \text{отн.}$	50,6	49,1	53,2	47,6	46,0	50,6		
$I_{b1}, \text{отн.}$	21,0	18,2	19,1	17,1	15,8	23,3		
Потенциал возб., K_a серии, кВ	5,98	7,10	7,71	8,29	8,86	20,0	25,6	69,5
Оптимальное напряж., кВ	35	40	45	50	50	80	>150	>300
b - фильтры								
Элемент	$V(23)$	$Mn(25)$	$Fe(26)$	$Co(27)$	$Ni(28)$	$Zr(40)$	$Rh(45)$	
Толщина фольги, мм	0,016	0,016	0,018	0,018	0,021	0,108	0,079	
Оптимальная плотность порошкового фильтра, г/см ²	0,009	0,012	0,014	0,015	0,019	0,069	0,096	

Способ приготовления порошкового препарата выбирается в зависимости от решаемой задачи. Для получения пробной, обзорной рентгенограммы порошковый образец насыпают в рентгеновскую кювету и перемешивают с каким-либо связующим материалом. Можно использовать вазелин, но в очень малых количествах. Обычно готовят «кашицу» из порошка со спиртом, затем прессуют, чтобы порошок не высыпался из кюветы. Однако за счет прессования в препарате может возникнуть нежелательная текстура по плоскостям спайности или граням кристаллитов, которая является помехой при измерении положения пиков. Следует помнить об этом при выравнивании поверхности порошка в кювете.

Для идентификации фаз и измерения параметров ячейки, когда не предъявляется жестких требований к точности измерения интенсивности отражений, препарат можно готовить прессованием на стекле. Стекланный кружок диаметром ~25 мм смазывают пленкой вазелина. Сверху равномерным слоем наносят порошок образца (≤ 100 мг) или его смеси со стандартом (рис. 6, а). На порошок накладывают стеклянную пластину и, слегка покачивая ее и постепенно увеличивая давление, разравнивают порошок, прессуют его (рис. 6, б). За счет прессования в препарате может возникнуть текстура по плоскостям спайности или граням кристаллов. Текстура не является помехой при измерении положения пиков. Однако в случае кристаллов с весьма совершенной спайностью текстурирование может оказаться очень сильным. В этом случае с рентгенограммы могут исчезнуть практически все отражения, кроме отвечающих плоскостям

спайности. При этом интенсивность последних возрастает, и появляются их более высокие порядки отражения, которые можно использовать для более точного измерения данного межплоскостного расстояния.

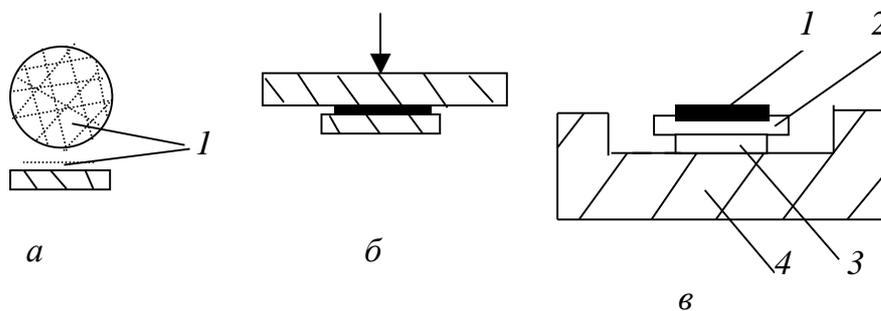


Рис.6. Подготовка порошкового препарата для фазового анализа на дифрактометре: 1 – порошок образца; 2 – стеклянный кружок; 3 – пластилин; 4 – кювета.

Полученный препарат крепят в стеклянной кювете на пластине и придавливают сверху стеклянной пластиной, для того чтобы поверхность образца оказалась параллельной каемке кюветы (рис. 6, в). Кювету привинчивают к держателю, в результате чего на отъюстированном гониометре поверхность образца совмещается с плоскостью фокусировки. Если образец плоский, то его прикрепляют минимальным количеством пластилина по центру кюветы. Вращение образца приводит к увеличению эффективного объема, участвующего в формировании дифракционной картины и уменьшению влияния текстуры.

При необходимости точного измерения интенсивности максимумов (при проведении количественного фазового или структурного анализа) тщательно растертый порошок исследуемого вещества набивают в стеклянную лунку диаметром 20 и глубиной 2 мм и спрессовывают (рис. 7, а).

Указанные размеры лунки, позволяют избежать потерь первичного пучка по площади (рис. 8,а) и глубине (рис. 8,б) препарата. Для контроля над потерями пучка можно использовать металлическую лунку, которая при съемке дает свою дифракционную картину в том случае, если пучок выходит за пределы препарата. Если используют стеклянную лунку, то контроль пучка по площади препарата

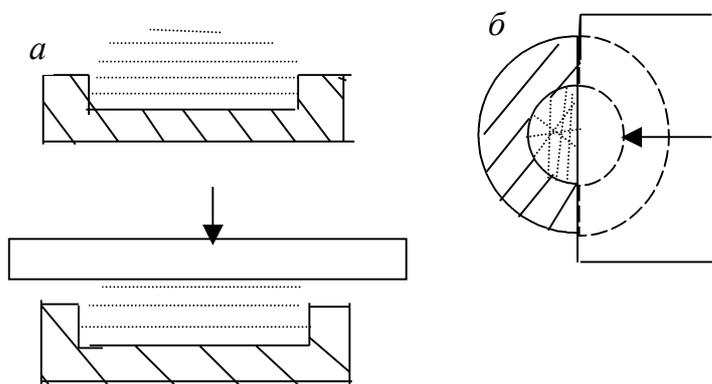


Рис. 7. Подготовка порошкового препарата для измерения интенсивности максимумов на дифрактометре: а) без разбавителя; б) с вазелином.

осуществляют люминесцирующим экраном, а для контроля по глубине препарата проводят пробную съемку, поместив на дно лунки (под образец) металлическую фольгу. Фольга даст дифракционную картину, если первичный пучок, пройдя сквозь образец, будет еще обладать достаточной для этого энергией. В таком случае следует увеличить толщину препарата.

Для устранения текстуры препарат готовят с разбавителем. Разбавитель должен быть рентгеноаморфным и упругим (древесные опилки и др.) или вязким (вазелин и др.). Для соединений с весьма совершенной спайностью (слюды, глинистые минералы) можно использовать более эффективную методику распыления материала с разбавителем. В любом случае предварительно записывают дифрактограмму чистого разбавителя, чтобы познакомиться с его дифракционной картиной и убедиться в отсутствии в нем кристаллической фазы.

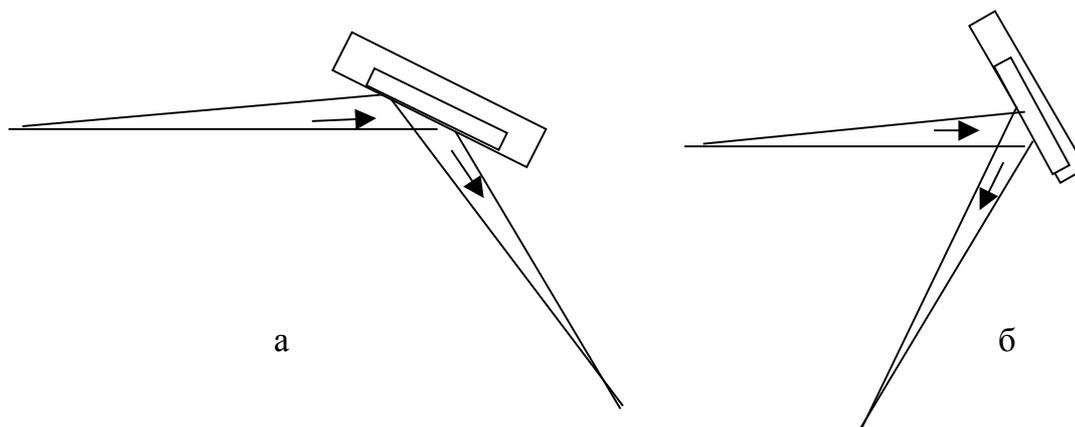


Рис. 8. Съемка плоского препарата по схеме Брэгга – Brentано.

Приемлемой разориентацией частиц обладает препарат с вазелином. Образец и вазелин тщательно перемешивают в лунке до состояния густого «теста», избыток которого срезают в одно касание ребром пластины (рис. 7, б). Не следует приглаживать поверхность препарата, так как это приводит к текстурированию. В случае неудачного среза «тесто» снова перемешивают и операцию повторяют.

Разбавитель несколько ухудшает геометрию препарата и увеличивает интенсивность фона, что приводит к завышению статистической ошибки счета, особенно для слабых пиков. Поэтому следует стремиться использовать препарат без разбавителя, убедившись предварительно, что он не текстурирован. Такой препарат получают обычно из пудры химически приготовленного вещества или хорошо растертых кристаллов, обладающих несовершенной спайностью.

Полезно предварительно измерить в препаратах без разбавителя и с вазелином интенсивность десятка сильных отражений, включая отражения от предполагаемых плоскостей спайности и граней роста кристаллов. Препарат без разбавителя можно считать нетекстурированным и пригодным для дальнейшей работы, если от него получены те же относительные интенсивности отражений, что и от препарата с вазелином.

Плоский образец может быть произвольной формы, но размером не менее 8x8 мм, должен вписываться в окружность диаметром 25 мм, толщина образца не должна превышать 10 мм. После приготовления образца путем механической обработки производят стравливание наклепанного слоя на глубину 0,15 - 0,2 мм химическим травлением. Поверхность образца должна быть строго параллельна каемке кюветы.

10. Типы рентгенограмм

Регистрация рентгенограмм осуществляется при автоматическом синхронном вращении образца и детектора в горизонтальной плоскости вокруг общей

вертикальной оси гониометра с соотношением скоростей $u_{сч} = 2u_{обр}$. При этом счетчик измеряет интенсивность дифракционной картины последовательно под разными углами отражения. Показания счетчика регистрируются на диаграммной ленте, которая движется синхронно с вращением счетчика. В результате на ленте фиксируется кривая зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения - дифрактограмма.

Первичную информацию о состоянии вещества можно получить из внешнего вида рентгеновских спектров. Хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие и высокие дифракционные пики (рис.9), плохо окристаллизованный, неоднородный материал - широкие и низкие.

Типичная дифрактограмма поликристалла (рис. 9) представляет собой серию пиков на плавной линии фона. Каждый пик является отражением n -го порядка от серии плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} . Его положение на рентгенограмме (угол q) при регистрации рентгенограммы на излучении с длиной волны l определяется соотношением (1).

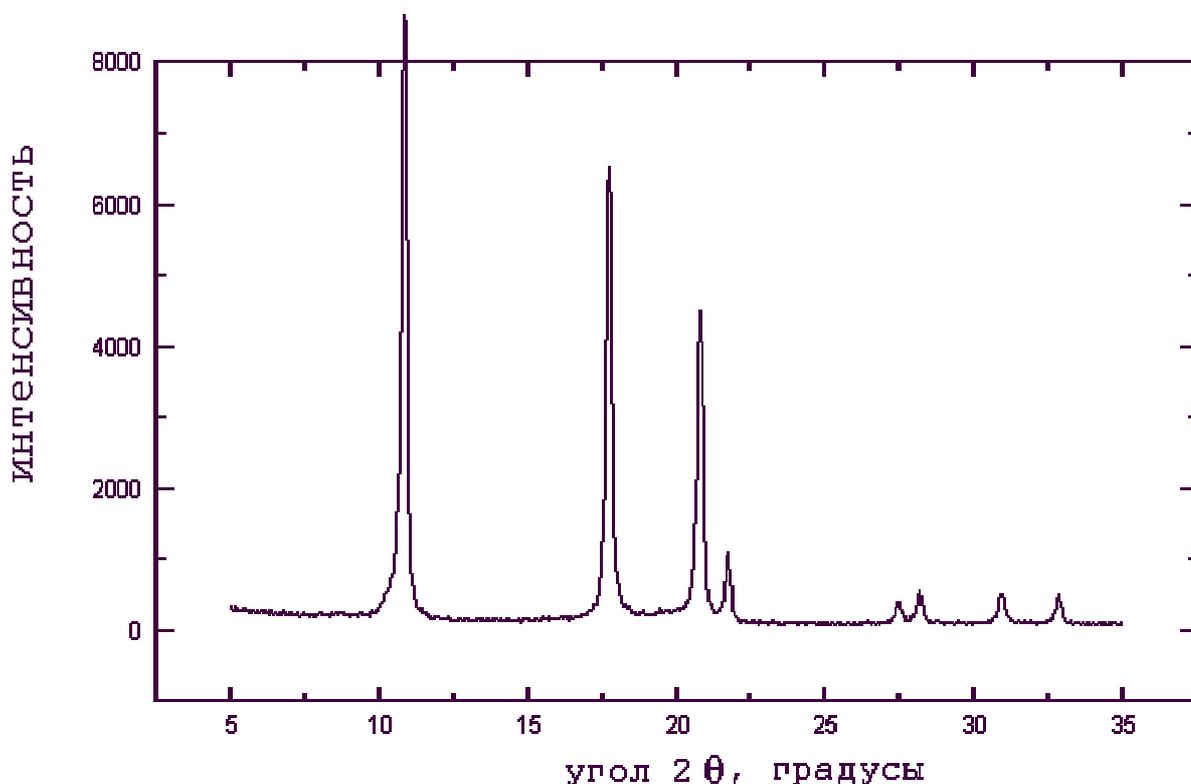


Рис. 9. Фрагмент рентгенограммы поликристаллического образца

Отражения с близкими значениями d_{hkl} на рентгенограмме могут накладываться, что затруднит ее расшифровку. Число возможных наложений пропорционально количеству рефлексов и определяется фактором повторяемости. Оно минимально в случае высокосимметричных кристаллов с небольшой ячейкой.

Следует иметь в виду, что рентгенограммы многофазных систем лучше регистрировать в «мягком» излучении с большой длиной волны. При этом достигается максимальное разрешение линий на рентгенограмме.

Рентгенограмма аморфного образца имеет характерный вид - это широкая линия (галло) с угловой шириной $2q = 10-20^\circ$ (рис. 10). Возникают такие

отражения за счет существования ближнего порядка в расположении атомов аморфной фазы. В простейшем случае (плотная упаковка сферических атомов элементов нулевой группы) положение первого такого максимума примерно соответствует кратчайшему межатомному расстоянию.

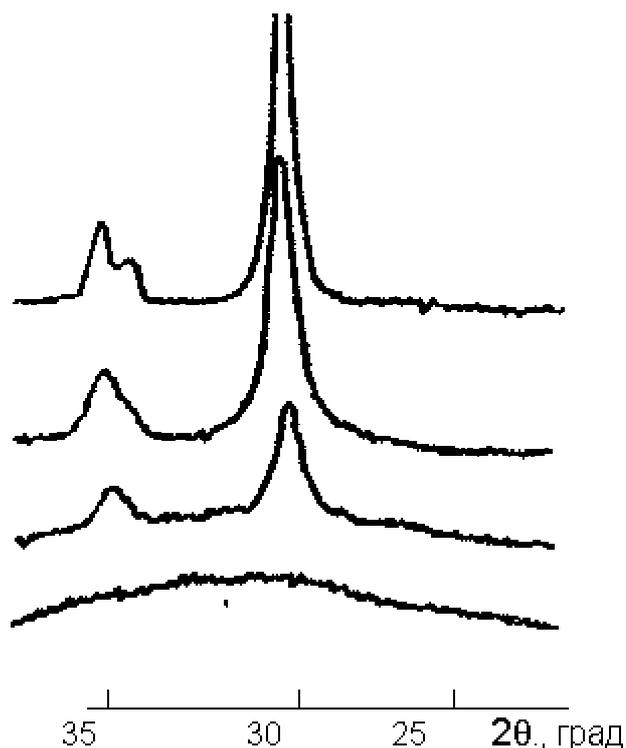


Рис.10 Фрагмент рентгенограммы аморфного объекта

11. Измерение порошковых рентгенограмм

На диаграммной ленте самописца в дифрактометре фиксируется кривая зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения $2q$ (рис. 9).

Расчет рентгенограммы состоит из следующих этапов:

- На рентгенограмме фиксируются и нумеруются все линии, у которых отношение интенсивности сигнала к интенсивности фона $I_{\text{сигн}}/I_{\text{фона}}$ больше 2.
- Определяется в градусах $2q$ положение максимума интенсивности каждой линии. Например, положение в углах $2q$ максимума линии № 3 (рис.9) равно $20,55^\circ$. Положение пиков измеряют от ближайшего штриха-метки с точностью $\Delta q = 0.01^\circ$. Штрихи - отметчики автоматически фиксируют на рентгенограмме значения брэгговских углов $2q$. Измерения необходимо производить аккуратно, так как большая величина Δq может привести к значительным ошибкам в определении фазового состава образца.
- Интенсивность пика оценивают по его высоте или площади. Определение интенсивности I линий по высоте осуществляется измерительной линейкой в мм, отсчет ведется от уровня фона спектра.
- По формуле (1) рассчитывают значения межплоскостных расстояний. Результаты заносят в таблицу.

Образец таблицы экспериментальных результатов

№	$2q$	$d(hkl)$	$I(hkl), мм$	$I(hkl) отн., %$
---	------	----------	--------------	------------------

Обычно запись спектра на дифрактометре ведется с b - фильтром на K_{α} - излучении. При измерении положения a - пиков возникают трудности за счет существования $a_1 - a_2$ - дублета. Дублет разрешается тем лучше, чем больше угол $2q$, меньше скорость вращения счетчика и совершеннее и однороднее изучаемые кристаллы. В зависимости от степени разрешения дублета пик измеряют в разных точках, и измерения отвечают разным длинам волн: I_{a1}, I_{a2} и $I_{\bar{a}} = (2I_{a1} + I_{a2})/3$.

При записи рентгенограммы на скорости вращения образца 0.5 градус/мин пики a_1 и a_2 в малоугловой области ($2q < 40^\circ$) сливаются настолько, что виден один, практически симметричный, пик \bar{a} . Его положение рекомендуется измерять на высоте 1/3-1/2 от основания. Выше - зона разрешения дублета.

Под большими углами отражения ($2q \approx 40 \div 60^\circ$) со стороны больших углов (с левой стороны пика) появляется своеобразная «подпорка» - компонента a_2 , но разрешение еще недостаточно для отдельного измерения пиков a_1 и a_2 . Процедура измерения проводится так же, как и в предыдущем случае.

При дальнейшем увеличении угла отражения ($2q \approx 60 \div 80^\circ$) появляется возможность измерения пиков a_1 и \bar{a} . Затем при $2q > 80^\circ$ - a_1 и a_2 . В последнем, случае более точные результаты дает интенсивный пик a_1 , а измерение \bar{a} теряет смысл (середина между пиками a_1 и a_2 отвечает значению длины волны $I = (I_{a1} + I_{a2})/2$, а не принятому в таблицах межплоскостных расстояний значению $I_{\bar{a}} = (2I_{a1} + I_{a2})/3$).

На рентгенограммах могут наблюдаться наложения (перекрытие) пиков, соответствующих отражениям от плоских сеток с близкими значениями d/n . Частичное перекрытие пиков изменяет их положение в сторону сближения. Из наложенных пиков смещение минимально для более интенсивного пика (например, пик a_1 в паре $a_1 - a_2$), и им часто можно пренебречь, и максимально для слабого пика, положение которого измеряют по вершине с завышенной погрешностью.

Более строго положение пика определяют по его центру тяжести. В рядовых исследованиях удовлетворительные результаты дает аппроксимация пика треугольником (рис.2,в), центр тяжести которого находится в точке пересечения его медиан. Для расчета межплоскостных расстояний по углам q , соответствующим положению центра тяжести пика, используют значения I для центра тяжести спектральной линии, которые несколько отличаются от значений I использованных в таблицах. В рядовых исследованиях этим отличием можно пренебречь.

Точность определения положения пика зависит от режима его регистрации. При записи рентгенограммы на скорости движения счетчика 0,5 градус/мин и диаграммной ленты 1200 мм/ч легко достигается точность $0,01^\circ$ ($2q$). Примерно с такой же погрешностью вводятся поправки $\Delta 2q$ по внутреннему стандарту. В

результате погрешность измерения положения пика составляет $\pm 0,02^\circ(2q)$, что в случае отражений

с $2q > 140^\circ$ соответствует достаточно высокой точности определения параметров ячейки (десятитысячные доли ангстрема).

Измерения интенсивности отражения по его высоте производят по его высоте лишь при идентификации фаз. При этом под пиком проводят плавную линию фона, от которой ведут измерение. В пределах одного пика линию фона можно считать прямой, а в большинстве случаев и горизонтальной (рис. 9).

Интенсивность самого яркого пика принимают за 100, интенсивность остальных пиков оценивают в долях от него. Следовательно, измеряют относительные интенсивности I/I_0 в объективной шкале.

Хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие высокие дифракционные пики, плохо окристаллизованный неоднородный материал - широкие и низкие. Следовательно, высота пика неточно отражает его интенсивность. Более строгим является измерение интенсивности пиков по их площади. Делают это с помощью планиметра, а если его нет, то по сетке, нанесенной на прозрачную пленку (удобная цена деления 1 мм по горизонтали и 10 мм по вертикали), или путем взвешивания вырезанных из ленты пиков.

Основным различием методов оценки интенсивности отражений на рентгенограммах, полученных дифрактометрическим и фотографическим способами, является не дробность шкалы (100 или 10), а необъективность фотографической шкалы, возникающая за счет задания двух пределов: верхнего - 10 и нижнего - 1. Например, если на дебаеграмме самый яркий рефлекс имеет истинную интенсивность 100, а самый слабый - 1, то по условию десятибалльной шкалы им приписывают интенсивность 10 и 1 балл соответственно, следовательно, искажают отношение интенсивностей в 10 раз. Искажение в каждом случае индивидуально, поэтому перевод интенсивностей из 10-балльной в 100-балльную шкалу может быть осуществлен лишь приближенно.

Если b - излучение не отфильтровано, необходимо выяснить, какие линии возникли за его счет. Для этого используют то обстоятельство, что отношение синусов углов пары линий, полученных в результате отражения лучей с длинами волн I_a и I_b от одной и той же плоскости, равно отношению соответствующих длин волн I_a и I_b . После промера рентгенограммы находят значения $\sin q$ каждой линии и умножают на отношение длин волн I_b/I_a . Если на рентгенограмме

имеется пара линий с углами q' и q , причем $\sin q' = \sin q \frac{I_b}{I_a}$ и первая линия

слабее второй, значит первая линия получена в результате отражения b - лучей. Если возникающая в результате отражения a - лучей линия слаба, то соответствующая b - линия на рентгенограмме не получится.

Процедуру нахождения b - линий можно производить еще одним способом. Рассчитывают межплоскостные расстояния и по a - и по b - длинам излучения. Затем сравнивают полученные межплоскостные расстояния. Если в ряду значений межплоскостных расстояний, полученных при расчете по b - длине волны

обнаружатся такие же значения межплоскостных расстояний, как и в ряду значений, полученных на a - излучении, а интенсивность этих линий в два - три раза ниже, чем в a - ряду, значит этот максимум соответствует b - линии и его можно исключить из дальнейшего рассмотрения. Дальнейшая работа ведется только с a - линиями

12. Определение кристаллической фазы

Каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную дифракционную картину, определяемую положением линий и их интенсивностью. Рентгенограмма смеси нескольких фаз является результатом наложения рентгенограмм каждой из них. Поэтому определение одной фазы или смеси нескольких фаз может быть произведено путем сравнения рентгенограмм известных и исследуемого веществ. Рентгенометрическое определение минералов сводится к сопоставлению данных эксперимента $d_{(hkl)}$ и $I_{(hkl)}$ с теми же данными из справочника или картотеки. В таблице 2 представлен вид карточки №6-675 из картотеки JCPDS.

Поиск и идентификация фаз начинается с самой сильной линии рентгенограммы. Определив предположительно принадлежность ее к какой-то определенной фазе (по совпадению межплоскостного расстояния), определяют принадлежность к этой фазе других линий рентгенограммы путем сравнения с табличными данными. Анализ ведут по мере уменьшения интенсивности линии. Если межплоскостные расстояния совпадают, и соотношения интенсивностей для исследуемой и табличной рентгенограмм пропорциональны, значит фаза идентифицирована верно. Точно так же поступают с остальными линиями рентгенограммы.

Таблица 2

Вид информационной карты ASTM для алмаза

6-675							
Diamond C							
$d_{(hkl)}, \overset{\circ}{\text{A}}$	2.060	1.261	1.075				
I/I_0	100	25	16	$d_{(hkl)}, \overset{\circ}{\text{A}}$	2θ , град	I/I_0	hkl
Излучение. $CuK\alpha$				2.060	43.95	100	111
$I = 1.5405 \overset{\circ}{\text{A}}$				1.261	75.37	25	220
Система Cubic				1.075	91.63	16	311
$a_0 = 3.5667 \overset{\circ}{\text{A}}$							
Простр. группа $Fd\bar{3}m$							

Вещество может быть принято в качестве вероятной фазы, если его наиболее сильные линии совпали с линиями образца. Различия в измеренных и табличных межплоскостных расстояниях (за пределами ошибки) могут быть следствием

отклонения состава от стехиометрического, образованием твердого раствора на основе данного соединения и т.д. Допустимые в таких случаях различия между $d_{(hkl)}$ исследователь устанавливает на основе дополнительных данных или кристаллохимических расчетов.

Например, в результате, расчета рентгенограммы получены значения $d_{(hkl)}$ и $I_{(hkl)}$, помещенные в табл. 3, состав вещества не известен. Наиболее интенсивными линиями являются 2, 4, 6 и 8-я. Среди них выбирают линию с наибольшим значением $d_{(hkl)}$ (1,997) и по ключу определителя просматривают все значения $d_{(hkl)}$, близкие к 1,997 в первой графе таблицы.

Таблица 3

Сравнение интенсивностей и межплоскостных расстояний, рассчитанных из рентгенограммы, с данными из определителя.

Номер линий	Из рентгенограммы		Из определителя	
	$I_{(hkl)}$	$d_{(hkl)}$	$I_{(hkl)}$	$d_{(hkl)}$
1	3	(2,196)	3	(2,233)
2	10	1,997	9	2,022
3	2	(1,570)	3	(1,578)
4	8	1,426	7	1,430
5	4	(1,286)	4	(1,289)
6	9	1,1691	10	1,168
7	1	(1,1173)	2	(1,117)
8	8	1,0139	7	1,012

Международным союзом кристаллографов было принято, что две линии совпадают, если отвечающие им значения $d_{(hkl)}$ отличаются друг от друга не более чем на 0.03 ангстрема. При проведении качественного РФА интенсивность используется как второй параметр.

Может оказаться, что первая яркая линия с большим значением $d_{(hkl)}$ на рентгенограмме не выявилась или имеет малую интенсивность. В связи с этим вход к ключу определителя дан для пяти интенсивных линий. Если по первой линии определить вещество не удалось, просматривают в ключе значения $d_{(hkl)}$ для следующей яркой линии 1,420 и т. д. В приведенном примере выбранные линии наиболее близко соответствуют данным определителя для *a* - железа. Находят в определителе соответствующую таблицу и проверяют все линии рентгенограммы образца, после чего приходят к окончательному заключению.

Для идентификации неизвестного вещества с помощью «Рентгенометрической картотеки» необходимо выделить из его порошковой рентгенограммы межплоскостные расстояния восьми наиболее интенсивных линий, расположить их в порядке уменьшения значения $d_{(hkl)}$ и по наибольшему из этих значений выбрать группу Финка. Затем по межплоскостному расстоянию следующей по интенсивности линии находят соответствующий набор $d_{(hkl)}$, приведенный в этой группе, и проводят систематическое определение. Если определить вещество не удалось, выбирают за первое другое значение $d_{(hkl)}$ и проводят новый поиск.

Указанную последовательность операций повторяют до тех пор, пока вещество не будет идентифицировано.

Для установления типа фаз, присутствующих в исследуемой системе, из общего ряда полученных значений межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ следует выделить ряды, характерные для каждой из фаз системы в отдельности, путем сопоставления их с табличными значениями. При этом должна сохраняться пропорциональность интенсивностей соответствующих линий (табличных и анализируемых для каждой фазы). Если же пропорциональность где-то нарушается, то это дает основание предположить возможность наложения линий различных фаз, что случается довольно часто. На величину интенсивности влияют также статистические флуктуации, вызванные крупными кристаллитами, текстура образца, дрейф аппарата и счетчика, абсорбционный фактор. Вопрос о влиянии того или иного фактора решается в каждом конкретном случае на основе анализа.

Процедура фазового анализа считается законченной, если остаются не идентифицированными не более 2 - 3 линий.

13. Последовательность включения и выключения аппарата

1. Перед началом работы необходимо проверить поступление воды в систему охлаждения анода рентгеновской трубки.
2. Переключатели грубой регулировки высокого напряжения и тока трубки должны стоять в положении 1.
3. Ручки тонкой регулировки высокого напряжения и токов трубки вывернуть в крайнее левое положение.
4. Тумблер ограничения верхнего предела должен находиться в рабочем положении.
5. Нажать кнопку СЕТЬ на источнике питания и отрегулировать напор воды в системе водяного охлаждения до выключения звуковой сигнализации. Погаснет лампочка ВОДА.
6. После включения лампочки ГОТОВ К ПУСКУ аппарат готов для включения высокого напряжения (Источник питания ВИП-2-50-60 входит в стабильный режим работы после прогрева в течение двух часов при включенном высоком напряжении).
7. Поставить переключатель СЕТЬ на электронно-вычислительном устройстве ЭВУ-1-4 и на блоке автоматического управления БАУ в положение ВКЛ.
8. Установить режим работы трубки 30 KV и 20 mA .
9. Включить подсветку шкалы гониометра нажатием кнопки СЕТЬ.
10. Выбрать условия регистрации рентгенограммы:
 - интегральный режим;
 - уровень скорости счета (предел измерений) –1000 имп/с;
 - постоянную времени -1;
 - скорость детектора 1 град./мин;
 - скорость движения диаграммной ленты –600 мм/час;
 - отметку через 1 град.

14. Работа в режиме непрерывной записи рентгенограммы с отметкой

11. Включить аппарат. Прогреть 2 часа.
12. Включить самопишущий потенциометр КСП-4 нажатием тумблера СЕТЬ.

13. Установить на блоке автоматического управления переключатель РЕЖИМ в положение НЕПРЕР.
14. Установить на блоке автоматического управления величину интервала отметки равной 0.1° или 1° на переключателе ШАГ В ГРАДУСАХ.
15. Нажать на пульте гониометра кнопку ПРИСТАВКА (при работе с приставками ГП-2 и ГП-4).
16. Нажать и отпустить кнопку СБРОС на БАУ. Запустить двигатели гониометра и потенциометра одновременным нажатием кнопок ДИАГРАММА и ПУСК.
17. Для включения вращения образца в собственной плоскости нажать кнопку ПРИСТАВКА ВКЛ на БАУ. Вращение производить только во время измерения.
18. Для изменения направления движения детектора необходимо использовать кнопку РЕВЕРС - ПРЯМО.

16. Указания по технике безопасности

1. Получить инструктаж преподавателя о правилах техники безопасности при работе в рентгеновской лаборатории.
2. В помещении, где находится рентгеновский аппарат, не должно находиться одновременно свыше трех человек.
3. Перед установкой рентгеновской кюветы с образцом на гониометр необходимо убедиться, что окно рентгеновской трубки закрыто защитной шторкой.
4. Наблюдение за образцом вести через свинцовое окно.
5. Выполнять все указания руководителя.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Получение рентгенограмм порошковых материалов на дифрактометре ДРОН-2.

- Цель работы:** - знакомство с сущностью метода рентгеновского фазового анализа;
- знакомство с устройством прибора ДРОН-2.0;
 - подготовка образцов для съемки на ДРОН-2.0;
 - выбор оптимальных режимов работы ДРОН-2.0;
 - регистрация рентгенограмм;
 - анализ рентгенограмм.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с сущностью метода рентгеновского фазового анализа.
2. Приготовить образец для получения рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-2.0.
3. Провести регистрацию дифракционного спектра исследуемого образца.
4. Оформить полученную рентгенограмму. На диаграммной ленте отметить:
 - a. название (формулу) исследуемого вещества;
 - b. время съемки (число, месяц год);
 - c. длину волны используемого излучения;
 - d. режимы: напряжение на аноде рентгеновской трубки, ток через трубку, чувствительность прибора (число имп/сек), постоянную времени RC ; скорость съемки;
 - e. связующий материал при помещении образца в рентгеновскую кювету;

5. Качественно оценить полученную рентгенограмму: определить, в аморфном или кристаллическом состоянии находится изучаемое вещество;
6. Измерить $2q$, I_{hkl} , рассчитать по формуле (1) значения d_{hkl} для всех линий. Составить таблицу данных.

Требования к отчету по лабораторной работе N 1

В отчете должны быть приведены:

- краткое описание сущности метода рентгеновского фазового анализа;
- режим работы ДРОН-2.0 для съемки изучаемого образца;
- анализ состояния образца по виду рентгенограммы;
- таблица значений $2q$, d_{hkl} , I_{hkl} для всех линий;

К отчету приложить полученные рентгенограммы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Качественный рентгеновский фазовый анализ

Цель работы: - освоить способ расшифровки дифрактограмм

- определить фазовый состав образцов, рентгенограммы которых получены в лабораторной работе №1;
- провести анализ влияния различных воздействий на фазовый состав образцов.

Порядок выполнения работы

1. Рассчитать рентгенограмму и составить таблицу экспериментальных данных по образцу таблицы №3.

Требования к отчету по лабораторной работе № 2

В отчете должны быть приведены:

- правильно оформленная таблица экспериментальных данных и результатов РФА, полученных с использованием «Рентгенометрического определителя»
- тщательный анализ полученных результатов. К отчету прилагают рентгенограммы исследуемых образцов, на которых отражения, принадлежащие различным кристаллическим фазам, отмечены по-разному.

Контрольные вопросы

- 1.Какая формула положена в основу рентгеновского фазового анализа (качественного)?
- 2.Какого размера кристаллиты должны быть в образце, чтобы можно было снимать спектры РФА?
- 3.Каким требованиям предъявляются к образцам для рентгеноструктурного фазового анализа?
- 4.Способы приготовления образцов для получения рентгенограмм?
- 5.Что такое текстура? Как она проявляется на рентгенограммах?
- 6.Зачем производят вращение образца?
- 7.Устройство рентгеновской трубки.
8. Устройство рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0.
- 9.Чем обоснована необходимость водяного охлаждения рентгеновской трубки в установках типа ДРОН?
- 10.Сплошной и характеристический спектр рентгеновского излучения.

11. Условие возникновения K_{α} - излучения?
12. Назначение фильтров рентгеновского излучения.
13. От чего зависит число линий на рентгенограмме?
14. Какова точность определения углового положения линий на спектре РФА?
16. Какая информация содержится в карточках из картотеки JCPDS.
17. При каких условиях дифракционная линия эталона считается совпадающей с линией образца?
18. Каковы возможности оценки количественного соотношения фаз или выбора преобладающей фазы имеются при анализе двух или многофазных смесей (для анализируемого образца)?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев Е.К., Нахмансон М.М. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986.
2. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т.1,2. М.: Недра, 1966.
3. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно - оптический анализ. М.: Металлургия, 1970.
4. Кристаллохимия и структурная минералогия. / Под ред. Франк-Каменецкого, Л.: Наука, 1979. стр.111- 121.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматиздат, 1960.
6. Недома И.Н. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Металлургия, 1975.
7. Физика твердого тела: Лабораторный практикум. В 2 т./Под ред. проф. А.Ф. Хохлова. Том 1. Методы получения твердых тел и исследования их структуры. М.: Высш. шк., 2001. - 364 с.
8. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969. – 496с.