

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
Институт математики, информационных технологий и физики

Р.М. Закирова, Н.А. Орлова, Л.А. Сабанова

**МЕТОДЫ РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННОГО
ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ**

Учебно-методическое пособие
Часть 2



Ижевск
2023

УДК 548.73 (075.8)

ББК 22.37я73

З-187

Рекомендовано к изданию учебно-методическим советом УдГУ

Рецензенты: канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник УдмФИЦ УрО

РАН А.С. Алалыкин,

канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник УдмФИЦ УрО РАН

Ф.З. Гильмутдинов

Закирова Р.М., Орлова Н.А., Сабанова Л.А.

З-187 Методы рентгенодифракционного исследования поликристаллов : учеб.-метод. пособие. Ч. 2. – Ижевск : Удмуртский университет, 2023. – 45 с.

ISBN 978-5-4312-1125-6

В данной части учебно-методического пособия показано, как происходит интерференция рентгеновских лучей и формирование дифракционной картины рентгеновских лучей для порошковых материалов (поликристаллических материалов); приведены методики получения дифракционных картин (выбор режима съемки, выбор излучения), расчета порошковых дифрактограмм, проведения качественного фазового анализа. Учебно-методическое пособие содержит необходимый материал для успешного освоения фазового анализа поликристаллов.

Предназначено для студентов УдГУ старших курсов бакалавриата, магистрантов и аспирантов, обучающихся по направлениям: «Физика», «Химия, физика и механика материалов», «Химия», «Физика конденсированного состояния вещества».

УДК 548.73 (075.8)

ББК 22.37я73

ISBN 978-5-4312-1125-6

© Р.М. Закирова, Н.А. Орлова,

Л.А. Сабанова, 2023

© ФГБОУ ВО Удмуртский

государственный университет, 2023

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
КАЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ	7
Введение	7
1. Рентгеновские лучи и формирование дифракционной картины	11
2. Методика получения порошковых рентгенограмм	17
2.1. Выбор режима съёмки	18
2.2. Выбор излучения и режима трубки.....	19
2.3. Фильтрация излучения	22
2.4. Влияние длины волны рентгеновского излучения	25
2.5. Вторичное характеристическое (флуоресцентное) излучение	26
3. Расчёт порошковых дифрактограмм.....	27
3.1. Определение положения дифракционного пика.....	27
3.2. Разделение α - и β -линий рентгенограммы.....	31
4. Методика выполнения качественного фазового анализа	32
5. Порядок проведения качественного фазового анализа	36
ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ	37
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	38
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	39
ПРИЛОЖЕНИЕ К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ № 3	40

ВВЕДЕНИЕ

Пособие предназначено в качестве основного вспомогательного материала по курсам «Дифракционный структурный анализ» и «Рентгеновские методы исследования материалов», «Структурные методы исследования материалов», «Дифракционные и спектральные методы исследования», «Неразрушающие методы анализа поверхности» для студентов старших курсов бакалавриата по направлениям «Физика», «Химия и физика материалов», «Химия», магистрантов и аспирантов, обучающихся по направлениям «Физика конденсированного состояния вещества», «Химия, физика и механика материалов». Пособие «Методы рентгенодифракционного исследования поликристаллов» не охватывает все методы и методики, которые можно было бы применить для исследования поликристаллических материалов. Но, в то же время, может быть полезным для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области наук о материалах, физики и химии конденсированного состояния вещества.

Рентгеновские методы исследования поликристаллических материалов являются информативными, надежными и широко распространенными. Для практической реализации методик рентгенодифракционного исследования используется специализированная аппаратура, включающая источники рентгеновского излучения, гониометры и детекторы. Как правило, современные установки снабжаются программными комплексами, предназначенными для управления режимом работы и обработки результатов экспериментов. Но перед тем как работать с такими программными комплексами, необходимо сформировать определенную базу знаний, чтобы уверенно и достаточно компетентно работать и получать достоверные результаты.

Пособие состоит из трех частей. В первой части рассмотрено устройство рентгеновских трубок и рентгеновских аппаратов, приведена рентгенооптическая схема Брэгга-Брентано (Рентгенотехника), описаны типы образцов и методики подготовки поликристаллических образцов для исследования (Подготовка

поликристаллических образцов для рентгенодифракционных исследований), техника безопасности при работе с рентгеновскими установками. Вторая часть посвящена рентгенофазовому анализу (Качественный фазовый анализ), рассмотрены вопросы формирования дифракционной картины, выбора условий съемки, расчета дифракционных картин и методика выполнения качественного фазового анализа. В третьей части рассмотрены методики определения структуры (Индицирование) и параметров кристаллической решетки (Определение параметра решетки кубических поликристаллов прецизионными методами) на примере поликристаллов, имеющих кубическую структуру.

В конце каждого раздела имеются вопросы для самоконтроля, что позволяет проводить контроль своих знаний или пропускать главы, если читатель может ответить на контрольные вопросы, не читая пособия.

В конце каждой части пособия приведён список литературы, рекомендуемый для успешного освоения материала в области рентгеновских методов исследования вещества.

В данной части пособия изложены принципы получения дифракционной картины поликристаллических веществ и её интерпретации в методах рентгенофазового анализа.

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.

Основные преимущества рентгенографического анализа заключается в том, что исследуется само твёрдое 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.

На практике наибольшее распространение получил рентгеновский метод порошка, который в основном и используется

в рентгенофазовом анализе. Проблемам 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.

КАЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Лабораторная работа № 3

Цель работы: освоить метод рентгенофазового анализа кристаллического вещества (выбор режимов съёмки, съёмка на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0, ДРОН-3М или ДРОН-6, получение качественного рентгенодифракционного спектра), освоить метод расчёта порошковых дифрактограмм, определить фазовый состав образцов по полученным и предложенным дифрактограммам.

Введение

Большинство природных и искусственно получаемых твёрдых тел являются поликристаллами – совокупностью большого числа мелких кристаллов. Поэтому на первом этапе характеристики структуры вещества находят по дифракционным картинам, полученным от поликристаллов.

Одна из основных задач прикладного рентгеноструктурного анализа – фазовый анализ.

Фазовым анализом называется установление числа фаз в данной системе и их идентификация.

Под *фазой* понимают часть вещества, отделённую от других его частей границей раздела, при переходе через которую свойства меняются скачком. Другое определение: *термодинамическая фаза* – термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по своим физическим свойствам от других равновесных состояний того же вещества, характеризующееся определённым химическим составом, гомогенностью химических и физических свойств, наличием границы раздела.

В отличие от рентгеноспектрального анализа, которым определяют, какие элементы входят в состав образца, с помощью рентгеновского фазового анализа можно установить, из каких химических соединений состоит образец. Более того, одно и то же соединение может быть в различных модификациях, что также

устанавливается по рентгенограммам. Так, углерод может находиться в различных фазовых состояниях, отличающихся по типу кристаллической структуры: алмаз – кубическая решётка, графит – гексагональная.

Каждая твёрдая кристаллическая фаза имеет собственную, присущую ей кристаллическую решётку. Как правило, для сложных веществ фазовый состав отличается от их химического состава. Например, если мы имеем окисленную медь, то химический состав образца будет определяться процентным содержанием меди и кислорода. Фазовый состав будет оцениваться весовым или молярным содержанием чистой меди и её возможных оксидов CuO и Cu_2O . При качественном фазовом анализе можно установить, какие фазы присутствуют в образце, а при количественном – найти их процентное содержание.

Рентгеновский метод фазового анализа основан на том, что каждое кристаллическое вещество даёт специфическую интерференционную картину с определённым количеством, расположением и интенсивностью интерференционных линий, которые определяются природой и расположением атомов в данном веществе. Так как почти нет двух кристаллических веществ, которые обладали бы одинаковой во всех отношениях кристаллической структурой, то и рентгенограммы почти однозначно характеризуют данное вещество и никакое другое. Каждая фаза будет обладать свойственным только её решётке набором межплоскостных расстояний. В смеси нескольких веществ каждое из них даёт свою картину рентгеновской дифракции независимо от других. Полученная рентгенограмма смеси представляет собой сумму ряда рентгенограмм, которые получились бы, если бы на одну и ту же плёнку, например, поочерёдно снимали каждое вещество в отдельности (рис. 1).

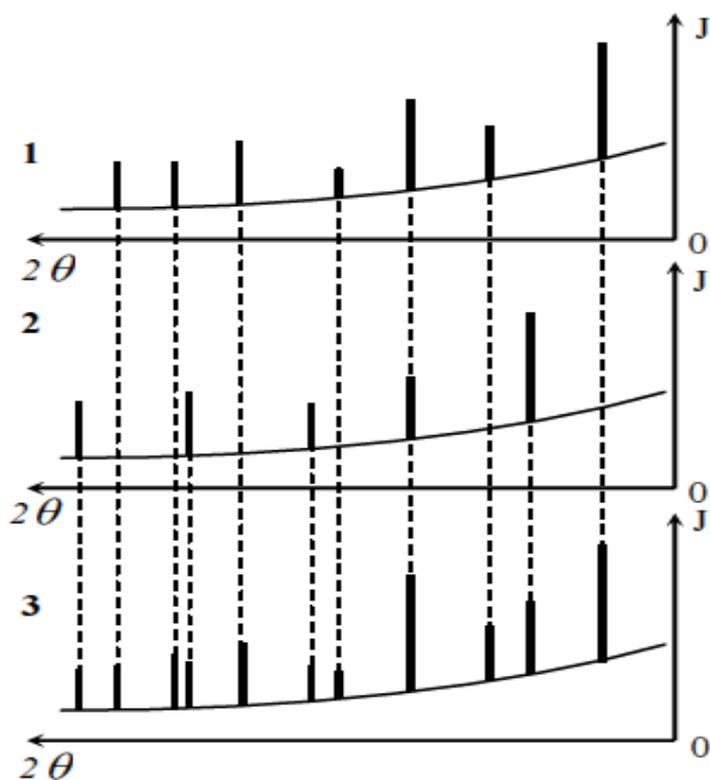


Рис. 1. Дифрактограмма смеси веществ:
1, 2 – чистые фазы, 3 – смесь фаз

Дифракционный (рентгеновский, электронографический и нейтронографический) анализ – единственный способ идентификации фаз, которые может иметь даже одно и то же вещество (например, анализ шести модификаций SiO_2 , модификаций оксидов железа, меди, модификаций железа и др.).

Области применения качественного фазового анализа очень разнообразны и для научно-исследовательских работ, и для контроля в производстве. Можно проверять состав исходных материалов металлургического производства, продуктов синтеза, передела, результат фазовых изменений при термической и химико-термической обработке, вести анализ разных покрытий, тонких плёнок и т.д.

К достоинствам рентгеновского фазового анализа относятся: высокая достоверность и экспрессность метода, то, что метод является прямым и не требует большого количества вещества, анализ можно проводить без разрушения детали.

Физические свойства твёрдых тел зависят в определённой степени от их фазового состава. Поэтому установление фазового состава кристаллического вещества, который часто определяют с помощью рентгенографического фазового анализа, является важной задачей.

Дифракционной характеристикой вещества служит спектр значений межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей I отражений от этих плоскостей, которые легко можно выявить из рентгенограммы поликристалла, полученной на монохроматическом излучении. Для определения фаз, составляющих исследуемый образец (т. е. для проведения качественного фазового анализа), необходимо найти совокупность фаз, которые дают дифракционный спектр, совпадающий с экспериментально полученным.

При изучении однофазных образцов задача сводится к определению этой фазы (её идентификации). Если образец состоит из ряда фаз, то необходимо идентифицировать все фазы, входящие в образец. Эта задача оказывается особенно сложной, если число фаз сравнительно велико (> 4) и некоторые из них присутствуют в относительно малых количествах.

Для проведения качественного фазового анализа измеренная дифракционная картина сравнивается с дифракционным спектром возможных чистых фаз (эталонов). Поэтому рентгеновский качественный фазовый анализ состоит в сравнении измеренного рентгеновского дифракционного спектра поликристаллического образца с дифракционными спектрами эталонов.

1. Рентгеновские лучи и формирование дифракционной картины

Рентгеновское излучение – электромагнитное излучение диапазона длин волн $10^2 - 10^5 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$), которое можно получить при бомбардировке вещества быстролетающими электронами. В шкале электромагнитных волн рентгеновское излучение расположено между ультрафиолетовым и γ -излучением.

Рентгеновские лучи, используемые для рентгенографического анализа, представляют собой электромагнитные волны длиной порядка 1 \AA . Вследствие этого они обладают большой проникающей способностью.

Межатомные расстояния в кристаллах также имеют величину $\sim 1 \text{ \AA}$, поэтому рентгеновские лучи при взаимодействии с кристаллом интерферируют. Распределение интерференционных максимумов подчиняется законам дифракции рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решётке.

При падении на кристалл под углом θ (рис. 2) пучка первичных рентгеновских лучей, ввиду их высокой проникающей способности, отражения происходят от совокупности плоскостей. Отражённые от различных плоскостей лучи будут интерферировать между собой вследствие возникающей разности хода, и будут усиливать друг друга, если разность хода лучей равна целому числу длин волн, т. е.

$$\Delta z = n\lambda, \quad (1)$$

где $n = 1, 2, \dots$. Эту разность хода лучей легко вычислить (рис. 2).

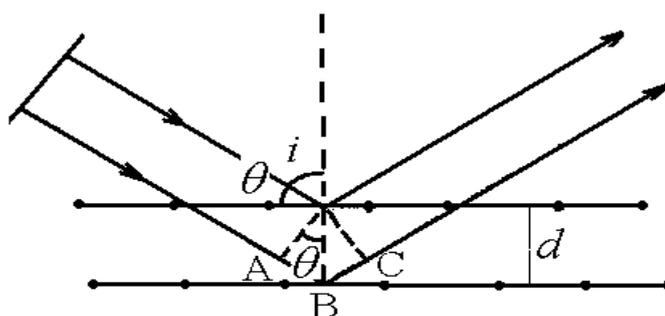


Рис. 2. К выводу формулы Вульфа-Брэгга

Если расстояние между плоскостями равно d , то разность хода между соседними лучами будет равна

$$\Delta z = AB + BC = 2d \sin\theta. \quad (2)$$

Сравнивая выражения (1) и (2), получим

$$2d \sin\theta = n\lambda. \quad (3)$$

Соотношение (3) называют *уравнением Вульфа-Брэггов*, поскольку оно было получено независимо русским кристаллографом Ю.В. Вульфом и английскими учеными В.Л. Брэггом и У.Л. Брэггом.

В уравнении Вульфа-Брэггов целое n описывает порядок дифракционного максимума. Максимум первого порядка для системы плоскостей с индексами Миллера (hkl) ($n = 1$) соответствует разности хода лучей, равной одной длине волны. Рефлекс второго порядка для системы плоскостей (hkl) ($n = 2$) соответствует разнице хода, равной двум длинам волны. С другой стороны, разница хода для рефлекса второго порядка соответствует разнице хода в одну длину волны для плоскостей, расстояние между которыми равно половине межплоскостного расстояния d , т.е. плоскостям с индексами Миллера ($2h \ 2k \ 2l$). Например, d_{110} , d_{220} , d_{440} соответствуют отражающим плоскостям первого, второго и четвертого порядка для рефлексов 110.

С отражениями разных порядков от одной и той же серии плоскостей (hkl) работать неудобно, и поэтому в рентгеновской кристаллографии вводят *дифракционные индексы HKL* отражений. Дифракционные индексы связаны с миллеровскими индексами отражающей плоскости hkl соотношениями $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$. Таким образом, числа H , K и L не являются взаимно-простыми и могут иметь общий множитель. Например, дифракционный индекс 633 означает отражение 3 порядка от системы плоскостей (211), т.е. при данном угле θ разность хода между соседними плоскостями серии (211) будет составлять 3 длины волны. Геометрически это эквивалентно отражению первого порядка от серии плоскостей, проходящих в 3 раза чаще, чем плоскость (211). Таким образом, разные дифракционные индексы приписываются отражениям разных

порядков от одной системы плоскостей так, как будто они получены от разных наборов плоскостей с разными межплоскостными расстояниями.

Вследствие того, что порядок отражения n включен в дифракционный индекс плоскости, уравнение Вульфа-Брэггов можно записать в следующем виде: $2d_{nh\ nk\ nl} \sin\theta = \lambda$ или

$$2d_{HKL} \sin\theta = \lambda. \quad (3a)$$

Определенное неудобство состоит в том, что в рентгеновской кристаллографии зачастую вместо дифракционных индексов HKL в уравнении Вульфа-Брэггов записывают индексы в виде hkl : $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$, просто подразумевая, что в данном случае hkl – не миллеровские индексы кристаллографической плоскости, а дифракционные индексы отражения.

Формула (3) лежит в основе рентгеноструктурного анализа кристаллов и позволяет определить значения межплоскостных расстояний.

Для выполнения фазового анализа поликристаллических материалов используют метод порошка. *Метод порошка* (другие названия: метод поликристалла, метод Дебая-Шерерра) заключается в съёмке поликристаллического образца в параллельном пучке монохроматического (характеристического) излучения.

Схема получения порошковых рентгенограмм от различного типа образцов представлена на рис. 3–6. Дифракционная картина от поликристалла может быть получена либо фотометодом с регистрацией в рентгеновской камере (рис. 3, 4), либо с помощью дифрактометра (рис. 6). Формирование дифракционной картины наиболее наглядно реализовано в фотометоде при использовании для съёмки образца типа столбик. В данном методе возможна регистрация на плоскую фотоплёнку (рис. 3) или на фотоплёнку с цилиндрической закладкой (рис. 4).

Рентгеновский луч вырезается коллиматором с круглыми или щелевыми отверстиями. Порошковый образец помещают на пути рентгеновского пучка. Проходя через образец, пучок отражается от семейства плоскостей (HKL), ориентированных относительно

рентгеновского луча под углом θ . Отражение происходит в направлении, образующем с первичным лучом угол 2θ .

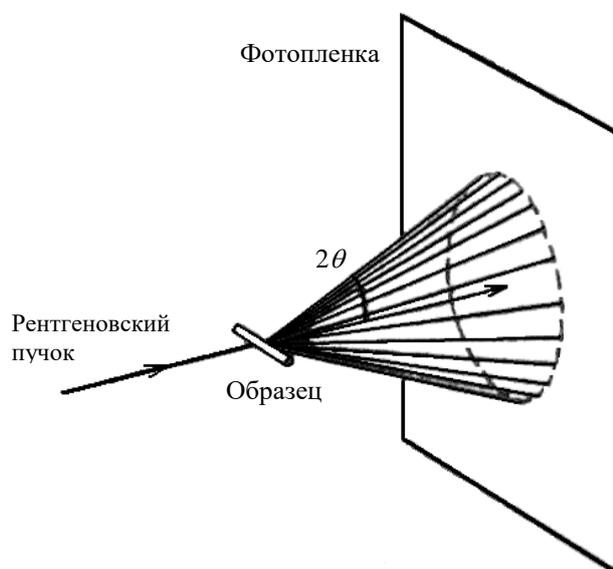


Рис. 3. Схема формирования порошковой рентгенограммы от образца типа столбик

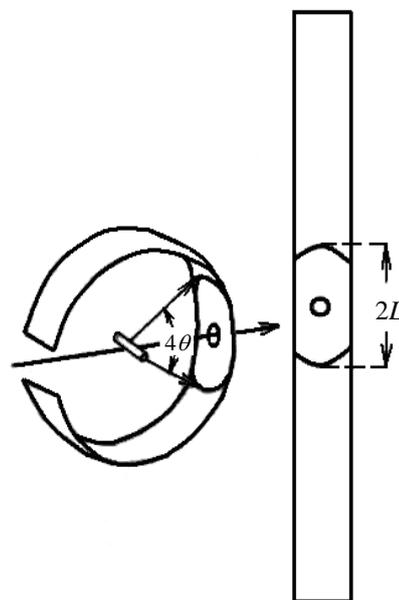


Рис. 4. Получение порошковой линии рентгенограммы при цилиндрической закладке плёнки

Геометрическое место направлений, образующих угол 2θ с заданным направлением, представляет собой конус, половина угла раствора которого равна 2θ (рис. 3). Конус существует для каждого значения θ , являющегося решением уравнения Вульфа-Брэггов:

$$\theta = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2} \cdot d_{HKL}\right). \quad (4)$$

Другими словами, отдельные отражения от всех кристаллов, удовлетворяющих уравнению (4) при определенном значении d_{HKL} , располагаются вдоль направляющих соответствующего конуса с половиной угла раствора 2θ (рис. 3).

При определённых условиях эксперимента число таких дифрагированных лучей достаточно велико. При этом лучи плотно покрывают поверхность конуса и пересекают фотоплёнку по окружности, которая может быть сплошной или прерывистой в зависимости от количества соответствующих отражений. Измеряя радиус окружности, и зная расстояние от образца до плёнки, можно определить угол 2θ (рис. 3, 4).

Применение плоской плёнки резко ограничивает значение максимального угла 2θ , который можно зарегистрировать. Увеличить интервал регистрируемых углов 2θ можно, располагая плёнку таким образом, чтобы она образовывала цилиндр, ось которого совпадает с осью образца и перпендикулярна рентгеновскому лучу (рис. 4).

При такой схеме эксперимента конус пересекает цилиндр по замкнутой кривой (кривая 4-го порядка). Расстояние $2L$ между дугами одного дифракционного конуса (рис. 4) соответствует углу 4θ :

$$2L = R \cdot 4\theta, \quad (5)$$

где R – радиус цилиндра, образованного плёнкой. Значение угла выражено в радианах. Тогда значение угла в градусах будет:

$$\theta^\circ = \frac{L}{2R} \cdot \frac{180^\circ}{\pi}.$$

Данная геометрия съёмки осуществляется в рентгеновской камере типа РКД (рентгеновская камера Дебая).

В случае использования образцов типа шлиф формирование дифракционной картины можно объяснить следующим образом.

Исходя из геометрии съёмки (рис. 2), углы скольжения и отражения отсчитываются от плоскости образца. Т. е., информацию о межплоскостных расстояниях (выполнение условия Вульфа-Брэггов) возможно получить только от систем кристаллографических плоскостей, параллельных плоскости образца. Для того, чтобы такая параллельность была достигнута для как можно большего количества систем плоскостей, исследования проводят на поликристаллических образцах. *Поликристаллический образец* – образец, состоящий из множества беспорядочно ориентированных кристалликов. Из-за большого количества кристалликов в образце для любой системы плоскостей $(h_i k_i l_i)$ найдется некоторое количество кристалликов, которые оказались ориентированными так, что соответствующая система кристаллографических плоскостей будет параллельна поверхности всего образца. Следовательно, при повороте образца в процессе съёмки дифрактограммы (т. е., при изменении угла

скольжения рентгеновских лучей по отношению к плоскости образца) последовательно то одна, то другая системы плоскостей (находящиеся, естественно, в разных кристалликах) окажутся под углом θ_i , при котором выполняется условие Вульфа-Брэггов (рис. 5).

Схема получения дифракционной линии с помощью счётчиков (дифрактометрический метод) показана на рис. 6. На данном рисунке представлена фокусировка по Брэггу-Брентано (см. лабораторную работу № 1, учебно-методическое пособие ч. 1). В данном случае рентгеновские лучи, источник которых находится в точке F , падает на образец O под углом θ и, «отражаясь», попадают на детектор D под углом 2θ . При такой схеме эксперимента плоскость окружности счётчика пересекает дифракционный конус только в одной точке. Перемещаясь по окружности гониометра, детектор регистрирует каждое дифракционное отражение. И тем самым, зная положение детектора (угол 2θ), т. е. дифракционного отражения, можно по формуле (3 или 3а) определить соответствующее ему межплоскостное расстояние.

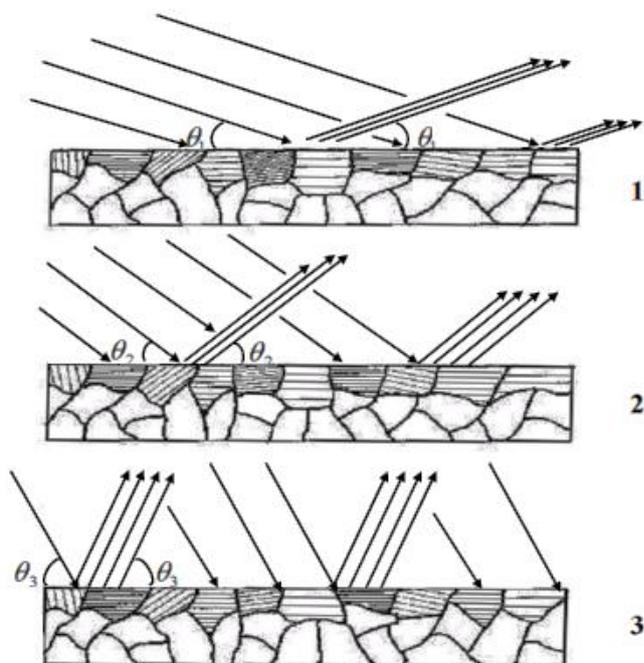


Рис. 5. Получение дифракционной картины от поликристаллического образца типа шлиф

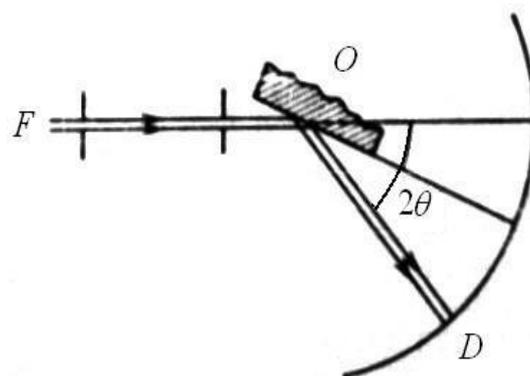


Рис. 6. Схема дифрактометрической регистрации

2. Методика получения порошковых рентгенограмм

Рентгенодифракционная картина от поликристалла может быть получена либо фоторегистрацией в рентгеновской камере, либо с помощью дифрактометра.

В фотографическом методе рентгенографирования используется тонкий образец цилиндрической формы диаметром до 0.5–0.6 мм, расположенный на оси плёнки, изогнутой по цилиндрической поверхности радиуса R (рис. 4). При фотографической съёмке образец типа шлиф располагают под определённым углом к падающему пучку.

Используются рентгеновские камеры типа РКД-57 и РКУ-114. Первая обеспечивает большую экспрессность съёмки, но не позволяет получить большую точность в определении межплоскостных расстояний. Повышение точности возможно в камере большого диаметра, если только линии исследуемого образца не испытывают физического уширения.

Образец должен быть хорошо отцентрирован, поскольку плохая центровка означает увеличение «диаметра» образца и расширение дифракционной линии.

При рентгенографировании на дифрактометре обычно берётся плоский образец (рис. 6). Расположение плоскости образца, аналитической щели счётчика и фокуса рентгеновской трубки определяются условиями юстировки по Брэггу-Брентано (лабораторная работа № 1, учебно-методическое пособие ч. 1). Гониометр должен быть отъюстирован. При правильной юстировке первичный пучок равномерно омывает ось вращения гониометра и лежит в плоскости движения середины щели счётчика; плоскость образца лежит на оси вращения гониометра и линии, проходящей через фокус и ось гониометра (нулевой линии); плоскость образца и щель счётчика вращаются относительно оси гониометра с соотношением скоростей 1 : 2. Положение нулевой линии в координатах счётчика определяется как $2\theta \pm 2\theta_{0c}$ ($2\theta_{0c}$ – нулевое положение счётчика).

2.1. Выбор режима съёмки

Основными параметрами съёмки, которые влияют на качество дифракционной картины, являются: вещество анода (длина волны излучения) и наличие β -фильтра или монохроматора; величина высокого напряжения и тока через трубку; размеры вертикальных щелей у трубки и счётчика (мм); скорость счёта импульсов; скорость движения счётчика (град/мин) или время экспозиции в точке (с); если регистрация проводится с помощью потенциометра, то к параметрам съёмки также относятся скорость диаграммной ленты (мм/ч) и интервал между штрихами отметчика (град); если по точкам – задаётся шаг съёмки ($\Delta 2\theta$).

Для определения фазового состава образца при съёмке на дифрактометре необходимо подобрать такие условия, которые позволили бы при достаточно большой величине интенсивности рефлекса получить хорошую точность в определении углового положения рефлексов. Чтобы получить большую интенсивность, необходимо использовать широкие щели, при непрерывной съёмке – большую постоянную времени, малую скорость движения счётчика, при съёмке по точкам – малый шаг съёмки и длительное время экспозиции. Напротив, точность в определении положения рефлекса увеличивается, если использовать узкие щели и малую постоянную времени. Экспрессность в проведении анализа требует значительной скорости движения счётчика.

При правильно выбранном режиме съёмки интенсивность самой сильной линии на дифрактограмме должна обеспечивать отклонение стрелки интенсиметра на всю выбранную шкалу (при съёмке на автоматизированном дифрактометре этот критерий не играет определяющую роль).

2.2. Выбор излучения и режима трубки

Выбор излучения производится с учётом следующих требований:

1. на рентгенограмме должны быть видны все линии дифракционной картины, включая самые слабые;
2. время съёмки рентгенограммы должно быть минимальным.

При выборе излучения важно по возможности сократить время экспозиции. Продолжительность съёмки зависит от мощности излучения трубки, которая, в свою очередь, пропорциональна порядковому номеру вещества анода. Поэтому *при прочих равных условиях из всех пригодных для съёмки излучений выгоднее использовать излучение анода с большим порядковым номером.*

В случае приближения значений интенсивностей линий к значению интенсивности фона существует опасность сливания линии с фоном. Фон на рентгенограмме присутствует всегда. Главной причиной образования фона на рентгенограмме является наличие непрерывного (сплошного) спектра, сопровождающего характеристическое излучение. В образовании фона на рентгенограмме может участвовать также вторичное характеристическое (флуоресцентное) излучение образца, возникающее в некоторых случаях при поглощении рентгеновских лучей в образце. Если режим съёмки выбран правильно, фон на рентгенограмме незначителен.

Характеристическое рентгеновское излучение возникает при соударении быстрых электронов с атомами вещества анода, в результате которого происходит вырывание электронов с одной из близких к ядру оболочек атома.

Возникающие при этих переходах фотоны и образуют характеристическое рентгеновское излучение. Возбуждение характеристического излучения происходит при вполне определённом для данного вещества анода напряжении на трубке U_0 , которое называется *потенциалом возбуждения*. При всех напряжениях $U \gg U_0$ на фоне сплошного спектра тормозного излучения будут

присутствовать характеристические максимумы (рис. 7). В порядке уменьшения длин волн они обозначаются $K_{\alpha 2}$, $K_{\alpha 1}$, K_{β} -излучениями. Длины волн первых двух излучений настолько близки, что их отражения образуют тесный дублет, который обычно разрешается только при больших значениях θ . Когда такой дублет не разрешается, эти отражения принимаются за одно и приписывают ему длину волны, представляющую среднее взвешенное (по интенсивности) обеих длин волн:

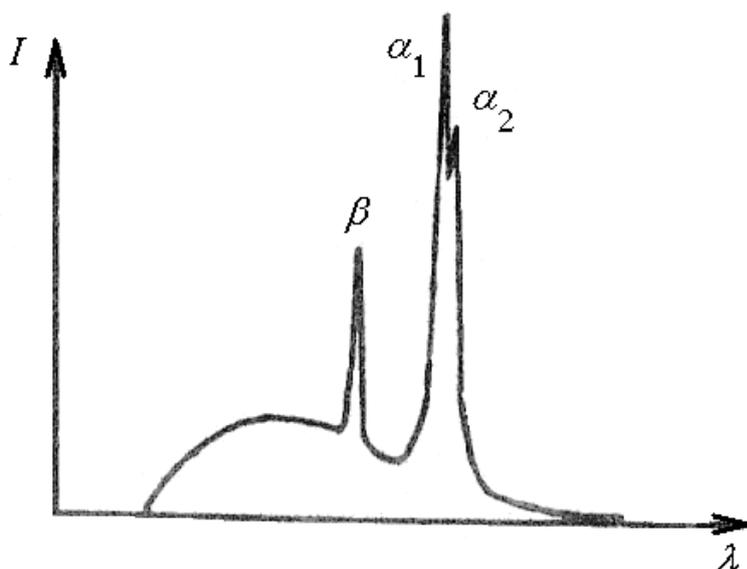


Рис. 7. Спектры испускания рентгеновских лучей

$$\lambda_{\alpha} = \frac{1}{3}(\lambda_{K_{\alpha 2}} + 2\lambda_{K_{\alpha 1}}). \quad (6)$$

Длина K_{β} -излучения заметно меньше длины волны K_{α} -излучения (таблица 1, Приложение), поэтому K_{α} и K_{β} -отражения всегда отлично разрешены.

На рис. 7 также видно, что характеристическое излучение накладывается на фон непрерывного излучения.

Повышение напряжения на трубке увеличивает интенсивность непрерывного и характеристических спектров.

Абсолютная интенсивность I данной спектральной линии определяется величиной тока i , проходящего через трубку, и рабочим напряжением на трубке U :

$$I = ki(U - U_0)^n, \quad (7)$$

где U_0 – потенциал возбуждения K -серии;

U – рабочее напряжение на трубке;

k – коэффициент пропорциональности, зависящий от выбора единиц измерения;

$n = 1.5$ для K -серии, $n = 2$ для L -серии.

Величину рабочего напряжения (U) выбирают так, чтобы отношение интенсивностей линий K -серии к максимальной интенсивности сплошного спектра, являющегося фоном, было максимальным. Это требование выполняется при $U = (3 \div 5)U_0$. Таким образом, зная потенциалы возбуждения для разных веществ (таблица 1, Приложение), можно определить рабочее напряжение для каждого конкретного случая. Сила тока определяется по мощности рентгеновской трубки, указанной в рабочем паспорте трубки.

2.3. Фильтрация излучения

Вся информация о структуре и фазовом составе объекта получается при использовании K_α -излучения.

K_β -излучение не даёт дополнительной информации к данным, получаемым при использовании K_α -излучения. Поэтому на практике обычно используют фильтры, позволяющие получать практически монохроматические рентгеновские лучи за счёт поглощения K_β -излучения, такие фильтры называются β -фильтрами. Фильтр представляет собой тонкую фольгу из вещества, содержащего элемент или состоящего целиком из элемента, порядковый номер которого на единицу, а для тяжёлых анодов на две, меньше порядкового номера атомов вещества анода. Излучение с длиной волны K_α легко пройдёт через этот фильтр. Лучи же с длиной волны K_β выйдут из фильтра ослабленными во много раз (рис. 8). Это связано с тем, что при таком соотношении порядков номеров вещества анода и фильтра скачок коэффициента поглощения μ лучей в веществе фильтра лежит как раз между рефlekсами, соответствующими длинам волн K_α и K_β излучения анода.

Принцип фильтрации показан на рисунке 8. В Таблице 1 для примера приведены данные о веществе и толщине слоя β -фильтра для разных анодов.

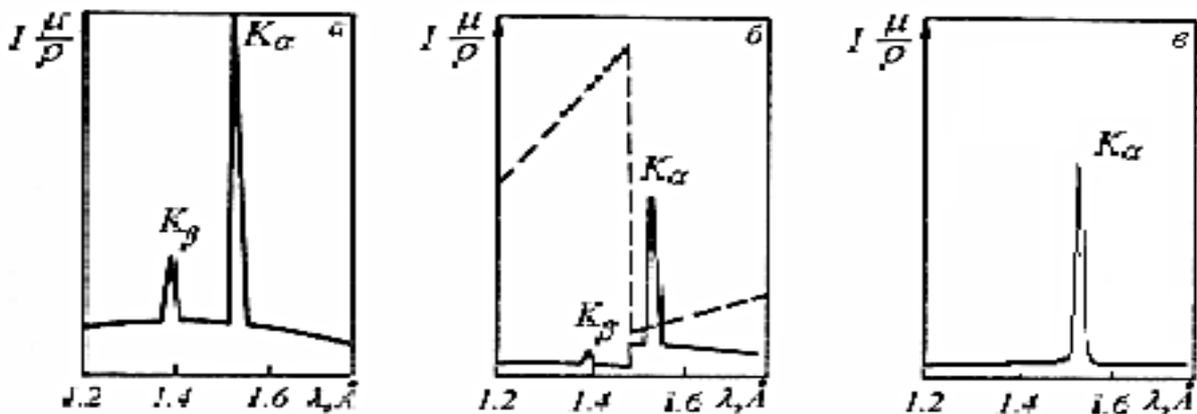


Рис. 8. Действие селективно-поглощающего фильтра на характеристический спектр меди: а – спектр без фильтра; б – спектр лучей, прошедших через никелевый фильтр; в – спектр лучей, полученный при использовании монохроматора

В качестве фильтра можно использовать тонкую пластинку (фольгу) из вещества, содержащего элемент, порядковый номер которого на единицу (а для тяжёлых анодов на две) ниже порядкового номера вещества анода. Либо это может быть порошок, содержащий необходимый элемент, который смешивают с цапонлаком и равномерно наносят на бумагу.

Фильтр можно располагать либо между трубкой и образцом, либо между образцом и плёнкой/детектором. β -фильтры частично поглощают и K_{α} -излучение.

Несмотря на наличие фильтра, рентгеновское излучение трубки не является строго монохроматичным. Наряду с K_{α} -излучением всегда присутствует излучение со сплошным спектром, дающее на дифрактограмме фон. Интенсивность фона наиболее велика в малых углах 2θ и уменьшается с углом 2θ до его значения, равного 90° . При больших углах фон от сплошного рентгеновского спектра может возрасти.

Хорошую дифрактограмму (без фона и K_{β} -рефлексов, рис. 8в) можно получить, если использовать кристалл-монокроматор, который устанавливается либо между фокусом рентгеновской трубки и образцом (на первичном пучке), либо между образцом и счётчиком (на вторичном пучке). В качестве кристаллов-монокроматоров чаще всего используются тонкие пластинки, вырезанные из монокристаллов кварца или графита так, что их поверхность параллельна кристаллическим плоскостям кристалла с межплоскостным расстоянием d_M .

Кристалл-монокроматор устанавливается под углом θ к направлению рассеянных рентгеновских лучей, который удовлетворяет условию:

$$2d_M \sin \theta = \lambda_{K_{\alpha}}.$$

В данном случае рентгеновское излучение с другими длинами волн не попадает в щель счётчика.

Таблица 1. Некоторые характеристики линий К-серии для наиболее распространённых анодов

Характеристика	Линия	Мягкие лучи					Средние лучи	
		Cr (24)	Fe (26)	Co (27)	Ni (28)	Cu (29)	Mo (42)	
Длина волны, Å	α_1	2.2896	1.9359	1.7889	1.6578	1.5405	0.7092	
	α_2	2.2935	1.9399	1.7927	1.6616	1.5443	0.7135	
	β	2.0848	1.7565	1.6207	1.5001	1.3921	0.6322	
Относительная интенсивность	α_1	100	100	100	100	100	100	
	α_2	50.6	49.1	53.2	47.6	46.0	50.6	
	β	21.0	18.2	19.1	17.1	15.8	23.3	
Напряжение возбуждения К-серии, кВ		5.98	7.10	7.71	8.29	8.86	20.0	
Элемент β -фильтра		V (23)	Mn (25)	Fe (26)	Co (27)	Ni (28)	Zr (40)	
Толщина фольги, мм		0.016	0.016	0.018	0.018	0.021	0.108	
Оптимальная плотность порошкового фильтра, г/см ²		0.009	0.012	0.014	0.015	0.019	0.069	

2.4. Влияние длины волны рентгеновского излучения

Положения дифракционных линий на порошковой рентгенограмме определяются размерами элементарной ячейки кристаллов образца и длиной волны применяемого излучения. При использовании коротких длин волн дифракционные линии располагаются на рентгенограмме очень тесно в области малых углов θ . Использование более мягкого излучения (большая длина волны) приведёт к редкому расположению линии на рентгенограмме.

Чаще всего используются трубки с медным анодом. Из-за хорошей теплопроводности они выдерживают большие нагрузки, чем трубки с более лёгкими анодами (при той же величине фокуса), поэтому трубки с Cu-анодом дают наиболее интенсивное излучение. Медные лучи меньше поглощаются при выходе из трубки в воздухе и в самом объекте, и вследствие этого для них можно давать меньшие экспозиции (время съёмки), чем при работе с более мягкими лучами.

Для проведения фазового анализа предпочтительнее использовать более длинноволновое излучение. Чем больше длина волны лучей, тем больше интерференционные углы, соответствующие отражению от одной и той же плоскости одного и того же кристалла, тем меньше линий получается на дифракционной картине, тем больше расстояния между ними. Особо богаты линиями рентгенограммы кристаллов с низкой симметрией; их следует снимать с помощью мягких лучей (Fe или Cr). В противном случае отдельные линии, соответствующие близким между собой межплоскостным расстояниям, могут слиться в одну линию.

Излучение с более короткой длиной волны, чем Cu- K_{α} для фазового анализа используются редко. При съёмке на коротковолновом излучении (Mo) дифракционные линии «собраны» в малых углах и плохо разрешаются. Однако более жёсткое излучение целесообразно применять на определённом этапе работы по определению сложных структур, когда нужно получить возможно больше отражений разных порядков от одной и той же атомной плоскости, и в некоторых других специальных случаях.

Выбор излучения определяется исследуемым объектом и типом решаемой задачи.

2.5. Вторичное характеристическое (флуоресцентное) излучение

При облучении рентгеновскими лучами исследуемый объект может стать источником вторичного характеристического излучения, называемого *флуоресцентным*.

Рентгеновское флуоресцентное излучение накладывается на картину упругого рассеяния и вызывает увеличение фона, что снижает качество рентгенограммы. Природа флуоресцентного излучения связана с поглощением рентгеновских лучей веществом.

Поглощение μ рентгеновских лучей веществом растёт с увеличением длины волны до некоторой величины, называемой краем поглощения (рис. 8б, пунктирная кривая), после чего оно падает скачком. Поглощение со стороны коротких волн очень велико, а со стороны длинных волн мало. Если длина волны падающего излучения находится на коротковолновой стороне края поглощения, то такой элемент заметно поглощает. Поглощенная энергия испускается в виде вторичного характеристического (флуоресцентного) излучения.

Во избежание появления сильного флуоресцентного излучения *атомный номер материала анода рентгеновской трубки должен быть ниже, равен или, в крайнем случае, на единицу выше атомного номера самого легкого элемента, содержащегося в исследуемом образце* и способном испускать характеристические лучи, не поглощающиеся в воздухе на пути к пленке.

3. Расчёт порошковых дифрактограмм

3.1. Определение положения дифракционного пика

Дифрактограмма характеризуется положением и интенсивностью дифракционных максимумов. Положение пика измеряют углом отражения 2θ , а интенсивность – высотой пика (максимальная интенсивность) или площадью под ним (интегральная интенсивность). При измерении положения пиков, соответствующих длинам волн K_α , возникает трудность за счёт существования дублета. Дублет разрешается тем лучше, чем больше угол 2θ (рис. 9) и меньше скорость вращения счётчика.

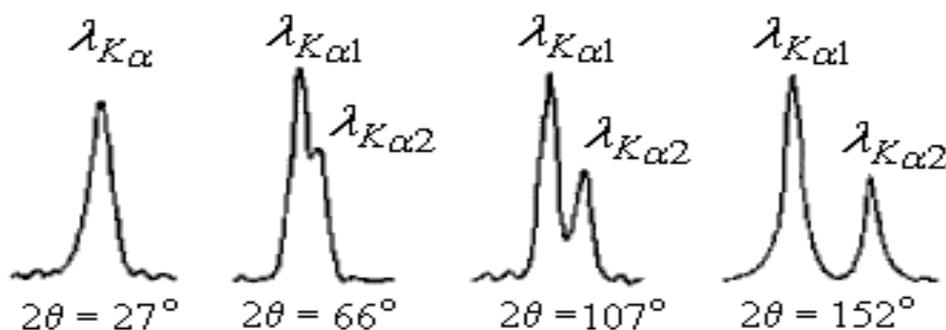


Рис. 9. Увеличение разрешения дублета с увеличением угла 2θ

В зависимости от степени разрешения дублета угловое положение дифракционного максимума измеряют в разных точках.

Из рисунка видно, что в малоугловой области ($2\theta < 45^\circ$) пики $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ сливаются настолько, что виден один практически симметричный пик с длиной волны λ_α (рис. 9, $2\theta = 27^\circ$). Для расчёта межплоскостного расстояния в этом случае используют среднюю длину волны, определяемую по соотношению (6). Его положение измеряют на высоте $1/2$ от основания как среднее углов, отвечающих точкам с одинаковой интенсивностью.

При бóльших углах ($2\theta \approx 40\text{--}60^\circ$) сбоку начинает появляться «платформа» – компонента $K_{\alpha 2}$, но разрешение пика ещё не достаточно для разделения пиков $\lambda_{K_{\alpha 1}}$ и $\lambda_{K_{\alpha 2}}$. И в этом случае значение 2θ , соответствующее длине волны K_α , определяют вышеуказанным способом с помощью (6). При дальнейшем увеличении угла ($2\theta \approx 60\text{--}80^\circ$)

появляется возможность измерения положения пиков, соответствующих $\lambda_{K\alpha 1}$ и $\lambda_{K\alpha 2}$. В этом случае более точные результаты даёт интенсивный пик $\lambda_{K\alpha 1}$. Если на дифрактограмме присутствует сильный фон, интенсивность которого изменяется с углом (рис. 10, 11), и пик уширен, то для нахождения угла 2θ , отвечающего его максимуму, соединяют точки одинаковой интенсивности (отсчитанной от уровня фона) на расстоянии от его вершины не большем $1/3$ высоты пика. Линии, соединяющие эти точки, проводят параллельно линии фона.

Через середины отрезков этих линий, лежащих внутри профиля, проводят линию, пересечение которой с профилем линии и определяет угловое положение дифракционного максимума $2\theta_{max}$.

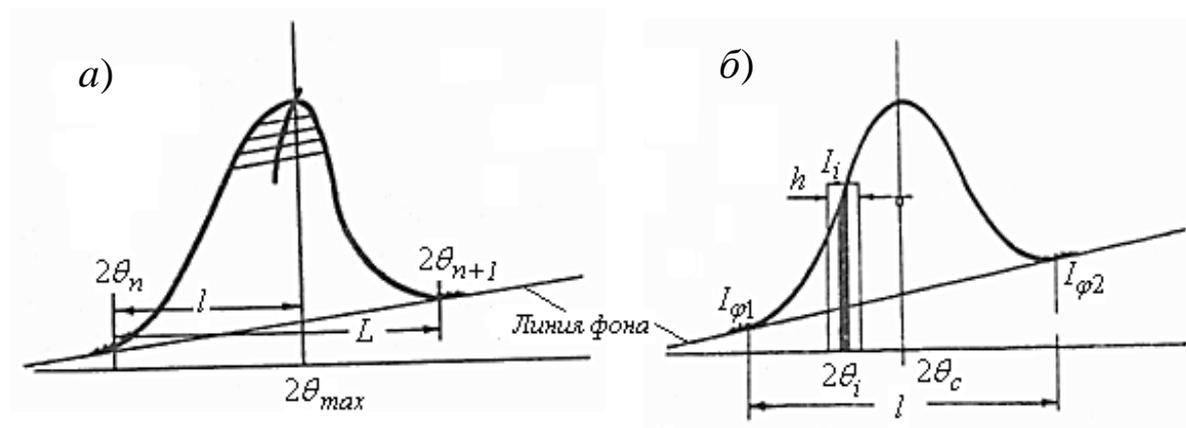


Рис. 10. Схема определения положения максимума дифракционной линии (а) и положения центра тяжести дифракционной линии (б)

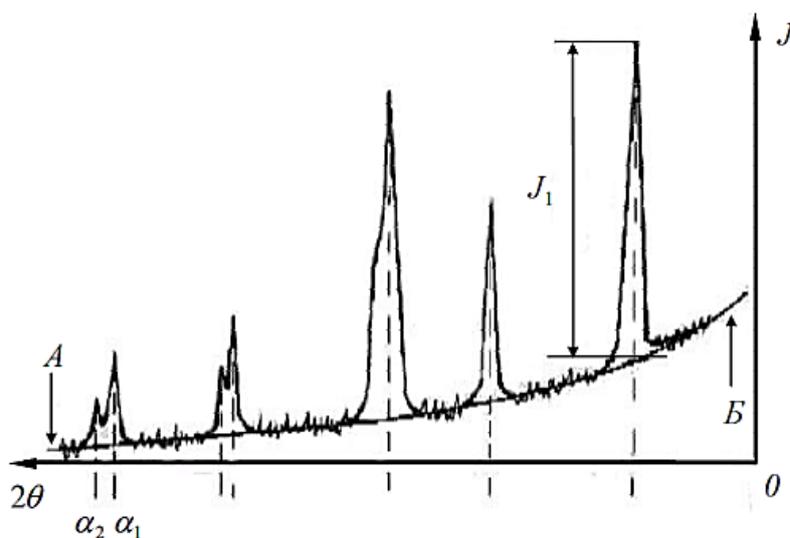


Рис. 11. Проведение линии фона на дифрактограмме. $A-B$ – линия фона

Для определения численного значения углов при записи дифрактограммы на диаграммную ленту с помощью отметчиков углов на ней ставятся метки через градус (рис. 10): $2\theta_n$, $2\theta_{n+1}$. Угол $2\theta_{max}$ определяют, измеряя линейкой (лучше с ценой деления 0.5 мм) расстояние до ближайшей метки:

$$2\theta_{max} = 2\theta_n + \delta 2\theta_n,$$

где $\delta 2\theta_n$ – расстояние от максимума до ближайшей метки $2\theta_n$.

Суммарная погрешность в определении углового положения максимума рефлекса $2\theta_{max}$ складывается из ошибки в определении точки, соответствующей максимуму на шкале углов, ошибки определения расстояния до ближайшей метки и систематической погрешности, обусловленной неточностью установки нуля шкалы отсчёта углов на дифрактометре.

Источниками систематической погрешности являются: неточная юстировка прибора (неточная установка нулевого положения счётчика; смещение плоскости образца с оси гониометра; непараллельность оси гониометра и выходных щелей); проникновение рентгеновских лучей вглубь образца; вертикальная расхожимость первичного и дифрагированных пучков; преломление рентгеновских лучей; изменение спектрального распределения лучей при прохождении через фильтр и др.

Исключить эти ошибки можно, проводя съёмку со стандартом (эталоном). Стандарт должен иметь известные параметры кристаллической решётки или значения d_{HKL} . В качестве стандарта лучше использовать чистые вещества с кубической решёткой, обладающие высокой рассеивающей способностью. К таким веществам относятся, например, W, Ge, Si, корунд, кварц, диоксид циркония. Стандартное вещество лучше подмешивать к исследуемому материалу, если он представляет собой порошок, что позволяет исключить все источники систематической погрешности. Но для фазового анализа можно использовать внешний стандарт, сняв с него дифрактограмму перед выполнением работы по определению фазового состава исследуемого материала. При этом будут исключены основные систематические погрешности.

Численное значение систематических погрешностей для используемого диапазона углов 2θ может быть найдено, если снять дифрактограмму эталона, рассчитать по ней значения углов, соответствующих его рефлексам, сравнить эти значения с табличными для данного вещества эталона, найти разность углов $\Delta 2\theta_{\text{сист}} = 2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{табл}}$ и построить график зависимости $\Delta 2\theta_{\text{сист}}$ от 2θ . Пользуясь этим графиком, можно найти систематическую погрешность для 2θ исследуемого образца и устранить её.

По исправленным на систематическую погрешность значениям углов дифракции всех рефлексов на дифрактограмме θ необходимо по формуле Вульфа-Брэгга рассчитать величины d_{HKL} и случайные погрешности их определения:

$$\Delta(d_{HKL}) = d_{HKL} \operatorname{ctg}\theta \cdot (\Delta\theta). \quad (8)$$

Для проведения качественного анализа одних значений d_{HKL} не достаточно. Необходимы значения относительных интенсивностей рефлексов. Если рефлексы узкие, то можно измерять интенсивность по их высоте в произвольных единицах. При этом перед измерениями высоты рефлексов на дифрактограмме проводят плавную кривую линии фона (рис. 11), от которой ведут измерения. Если рефлексы широкие, то определяют их интегральную интенсивность, измеряя площадь под линией дифракционного пика.

3.2. Разделение α - и β -линий рентгенограммы

Ввиду того, что характеристическое излучение разлагается на два спектра, на рентгенограмме фиксируется две системы линий, обусловленных α - и β -излучением (если не установлен β -фильтр или монохроматор). Перед вычислением межплоскостных расстояний необходимо отделить β -линии от α -линий.

Если число всех линий рентгенограммы невелико, можно достаточно надёжно исключить β -линии, учитывая, что β -линии по интенсивности в 5 раз слабее соответствующих α -линий. β -линии при одном и том же d_{HKL} имеют более малые значения 2θ .

Первая линия на рентгенограмме, как правило, принадлежит β -излучению, следующая за ней – α -излучению от того же семейства плоскостей.

Две линии образованы за счёт отражения от одного и того же семейства плоскостей, если для них выполняется соотношение:

$$\frac{\sin \theta_{\alpha}}{\sin \theta_{\beta}} = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}}. \quad (9)$$

После разделения β - и α -линий для каждой α -линии вычисляют d_{HKL} по формуле Вульфа-Брэгга. Найденные значения выписывают в порядке убывания (см. таблицу 2 Приложения) и сравнивают с табличными значениями межплоскостных расстояний различных веществ [1; 5]. Идентификацию исследуемого вещества заканчивают при совпадении значений экспериментальных и табличных d_{HKL} и интенсивностей.

4. Методика выполнения качественного фазового анализа

В отличие от рентгеноспектрального анализа, которым определяют, какие элементы входят в состав образца, по порошковым рентгенограммам можно установить, из каких химических соединений состоит образец. Более того, одно и то же соединение может быть в различных модификациях, что также устанавливается по рентгенограммам. От каждого химического соединения на рентгенограмме возникает свой набор линий. Измеренные относительные интенсивности линий и определённые по рентгенограмме межплоскостные расстояния называются *рентгеновской характеристикой вещества*. Самые сильные линии данного вещества называются *реперными*. Они исчезают на рентгенограмме последними, если содержание данной фазы в образце уменьшается. По реперным линиям и выявляют обычно фазы.

Качественный фазовый анализ вещества можно проводить как в случае, когда предварительно известен химический состав и имеются данные о предполагаемом фазовом составе, так и в случае, когда об образце нет никаких сведений. Чаще всего приходится иметь дело с первой наиболее простой задачей.

Если известен химический состав или предполагаемый фазовый состав объекта анализа, то для его уточнения необходимо иметь литературные данные о значениях межплоскостных расстояний d_{HKL} и относительных интенсивностях рефлексов I_{HKL} для каждой предполагаемой фазы. Такие сведения в настоящее время наиболее полно представлены в «Рентгенометрической картотеке», издаваемой до 1970 г Американским обществом по испытанию материалов (ASTM). Последующие выпуски издаются Объединённым комитетом порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). На сегодняшний день существует международная электронная база дифракционных стандартов (выпускается компанией ICDD – International Center for Diffraction Data) – база данных PDF-2 (Powder Diffraction File – 2). Менее полными являются справочники, изданные на русском языке [1; 5]. Сведения о фазе представлены в виде

специальных карточек, вид одной из них представлен на **рис. 1**
Приложения.

Если данных о d_{HKL} и I_{HKL} предполагаемой фазы в литературе нет, но есть сведения о структурном типе элементарной ячейки и её параметрах, то можно теоретически рассчитать дифрактограмму предполагаемой фазы. Если предполагаемая фаза имеется в чистом виде, то можно снять дифрактограмму и экспериментально определить d_{HKL} и I_{HKL} .

Далее необходимо получить тем или иным экспериментальным методом дифрактограмму исследуемого объекта, а по ней определить d_{HKL} и I_{HKL} всех дифракционных максимумов. При этом интенсивность всех рефлексов определяется по отношению к самому сильному, интенсивность которого принимается за 100 (иногда за 1).

Задача идентификации фазового состава достаточно просто решается, если образец является однофазным (или, точнее, дифракционная картина соответствует одной фазе) и известен химический состав. В этом случае идентификация фаз осуществляется простым сопоставлением системы межплоскостных расстояний d_{HKL} и соответствующих значений интенсивности с табличными данными или с данными для d_{HKL} , рассчитанными для предположительной структуры с известными параметрами, или сопоставлением параметров (периодов) решётки, полученных расчетом дифракционной картины образца, и соответствующих табличных параметров.

Задача идентификации существенно затрудняется, если в образце имеются две или более фазы и особенно если отсутствуют данные о химическом (элементном) составе. С такими объектами, например, приходится иметь дело в минералогии: природные образцы (горные породы, руды и т. п.) часто являются многофазными и имеют сложный химический состав.

Мерой чувствительности рентгеновского фазового анализа служит минимальное количество фазы в смеси, дающее достаточный набор характерных (реперных) рефлексов для его определения. Для разных фаз и разных смесей фаз чувствительность различна. Она тем больше, чем выше «отражательная» (рассеивающая)

способность атомных плоскостей фазы, присутствие которой надо обнаружить, и чем слабее фон дифрактограммы. Существенно и соотношение коэффициентов поглощения всей смеси и определяемой фазы. Чем ниже коэффициент поглощения рентгеновских лучей для атомов, составляющих кристаллическую решётку данной фазы, тем меньшие количества этой фазы могут быть обнаружены. Вещества, сильно рассеивающие рентгеновское излучение, легко обнаружить в слабо рассеивающей смеси. Соединения же лёгких элементов в смеси с соединениями тяжёлых элементов можно обнаружить лишь при их больших содержаниях.

В качестве иллюстрации рассмотрим несколько примеров.

1. Смесь вольфрама (ОЦК решётка) с карбидом W_2C (гексагональная решётка). Вольфрам можно обнаружить при содержании его 0.1–0.2 вес.%, а карбид вольфрама – в случае, если его больше, чем 0.3–0.5 вес.%.

2. Смесь металлических W (ОЦК решётка) и Cu (ГЦК решётка). Вольфрам обнаруживается при содержании 0.1 вес.%, а медь – при содержании 1 вес.%.

3. Смесь Fe и карбида Fe_3C . Карбид можно обнаружить, если его содержится более 10 вес.%, т.к. он обладает сложной ромбической решёткой.

4. В меди заметна 0.5 вес.% оксида меди Cu_2O с кубической решёткой, а оксид меди CuO с моноклинной решёткой даёт заметные по интенсивности рефлексы при содержании его в десять раз большем.

Важным фактором, определяющим чувствительность метода, является размер кристалликов исследуемого вещества. При размерах кристалликов меньших, чем 10^{-7} м, интерференционные линии размываются и возможно слияние их с фоном рентгенограммы.

Также если линии определяемой фазы размыты из-за наличия микронапряжений, или дисперсности образца, или неоднородности его по составу, или, если имеем дело с твёрдым раствором, то чувствительность рентгеновского фазового анализа резко понижается.

Чувствительность фазового анализа повышается, если фаза, которую надо выявить имеет текстуру, т. е. кристаллики имеют преимущественную ориентацию какого-то определённого кристаллографического направления. Последнее приводит к тому, что некоторые линии на дифрактограмме усиливаются, а некоторые, наоборот, исчезают. Наличие сильных линий и позволяет выявить меньшее, чем в отсутствии текстуры, количество фазы. Чувствительность может быть повышена улучшением техники рентгеновской съёмки (например, установка монохроматора) и соответствующей подготовкой образца. Перед съёмкой целесообразно проводить химическую чистку анализируемых порошков от загрязнений. Иногда можно применять магнитную сепарацию или разделение по фракциям в тяжёлой жидкости, а также просеивание.

5. Порядок проведения качественного фазового анализа

Начинают фазовый анализ с выяснения присутствия одной наиболее вероятной фазы. Для этого справочные данные о d_{HKL} и I_{HKL} этой фазы сопоставляются с экспериментальными значениями d_{HKL} и I_{HKL} , полученными в результате расчёта дифрактограммы. Сопоставление начинают с самых сильных рефлексов (по справочным данным) с учётом возможной погрешности как экспериментальных значений d_{HKL} , так и справочных. Если данной фазы в исследуемой смеси мало, то даже самые сильные линии на суммарной дифрактограмме будут слабыми, а более слабые (по справочным данным) совсем не появятся. Аналогично определяют наличие следующих предполагаемых фаз. В большинстве случаев для надёжной идентификации фазы достаточно трёх или четырёх её наиболее сильных рефлексов.

Проведение фазового анализа образца, содержащего несколько фаз, осложняется тем обстоятельством, что рефлексы разных фаз могут накладываться, т.е. один и тот же рефлекс на дифрактограмме может принадлежать одновременно нескольким фазам. В этом случае для надёжной идентификации фазы необходимо 7–10 рефлексов. Можно поступить и иначе: увеличить разрешающую способность дифрактограммы, что позволит разделить некоторые рефлексы (редко, когда d_{HKL} двух фаз точно равны).

Далее, если данной фазы содержится очень мало, то её рефлексы могут вообще не появиться на дифрактограмме или появятся один-два рефлекса. Чтобы убедиться в присутствии этой фазы, необходимо снять дифрактограмму или её часть, в тех углах, где находятся эти рефлексы при более высоких значениях общей интенсивности (или с большим временем набора импульсов).

Фаза может дать слабые пики не только из-за малого количества, но также из-за слишком больших размеров её кристалликов (малое количество последних попадает в «отражающее» положение). В этом случае, чтобы убедиться в присутствии или, напротив, в отсутствии предполагаемой фазы, необходимо либо измельчить образец, либо снять дифрактограмму с вращением во время съёмки.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовить для съёмки образец исследуемого вещества.
2. Подобрать необходимый режим съёмки и снять дифрактограмму.
3. Записать условия съёмки (табл. 2, Приложение).
4. На дифрактограмме провести линию фона.
5. По дифрактограмме найти брэгговские углы 2θ , измеряя углы с точностью $\pm 0.2^\circ$.
6. Если дифрактограмма получена без использования фильтра, провести разделение α - и β -линий. Дальнейшие расчёты вести только для α -линий.
7. Рассчитать d_{HKL} по формуле (3).
8. Оценить по 100-бальной шкале относительные интенсивности дифракционных линий. Для этого необходимо определить интенсивность всех линий по высоте максимумов от линии фона (в мм), затем, приняв интенсивность самой сильной линии за 100 %, найти относительную интенсивность I/I_0 всех линий.
9. Сравнить расчётные значения d_{HKL} и интенсивности рефлексов с табличными значениями для предполагаемых фаз и сделать вывод о качественном фазовом составе исследуемого объекта.
10. Порядок измерений и расчёта следует выполнять в последовательности столбцов таблицы 2 Приложения.
11. Результаты выполнения работы представить в виде отчёта.
12. Отчёт по лабораторной работе должен содержать: цель работы; краткий конспект; схему дифракции рентгеновских лучей для поликристаллического вещества; выбор режима съёмки; порядок проведения фазового анализа; заполненную таблицу 2 Приложения; вывод.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чём основано определение фазового состава рентгеновским методом?
2. Какое физическое явление положено в основу рентгеновского фазового анализа?
3. Что понимают под фазой в данном веществе?
4. Что такое рентгеновское излучение? Назовите способы регистрации рентгеновского излучения.
5. Назовите преимущества рентгеновского метода исследования вещества.
6. Чем руководствуются при выборе излучения при съёмке поликристаллов по методу порошка? Почему нежелательно снимать железо в медном излучении?
7. Как подобрать режим съёмки (при каком рабочем напряжении и при какой силе тока оптимально снимать дифракционные картины)?
8. Изобразите и поясните схему получения рентгенограммы поликристалла на цилиндрической пленке.
9. В каких случаях, и для каких целей применяют фильтры?
10. Как выбрать наиболее подходящий материал анода рентгеновской трубки?
11. Какие сведения об объекте необходимы для выполнения рентгеновского фазового анализа?
12. Как готовится объект для исследования?
13. Каков порядок выполнения фазового анализа по имеющейся дифрактограмме?
14. Каким образом проводится линия фона на дифрактограмме?
15. Какова методика определения углового положения рентгеновских дифракционных максимумов и их интенсивности?
16. Как рассчитываются межплоскостные расстояния в случаях съёмки с фильтром и без фильтра?
17. Как рассчитать погрешность определения межплоскостных расстояний?
18. От чего зависит чувствительность рентгеновского фазового анализа?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик Л.Н., Расторгуев Ю.А., Скаков Ю.А., Рентгенографический и электронографический анализ. М.: Металлургия, 1970.
2. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Металлургия, 1970.
3. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969.
4. Русаков А.А., Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961.
6. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
7. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982.
8. Лиопо В.А., Война В.В. Рентгеновская дифрактометрия: Учеб. пособие. Гродно: ГрГУ, 2003. 171 с.
9. Кузнецова Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания. Иркутск. ГОУ ВПО ИГУ, 2005. 28 с.
10. Трушин В.Н., Андреев П.В., Фаддеев М.А. Рентгеновский фазовый анализ поликристаллических материалов. Эл. учеб.-метод. пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 89 с.
11. Богдан Т.В. Основы рентгеновской дифрактометрии: Учеб.-метод. пособие к общему курсу «Кристаллохимия». М.: МГУ, 2012. 64 с.
12. Громилов С.А. Введение в рентгенографию поликристаллов: Учеб.-метод. пособие. Новосибирск: НГУ, 2009. 54 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ № 3

Таблица 1

Длины волн K-серии рентгеновского излучения для некоторых элементов

Эле- мент	Длина волны, Å				Край по- глощения, Å	U, кВ
	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 1}$	K_{β}	$K_{\alpha}=(K_{\alpha 2}+2K_{\alpha 1})/3$		
V	2.5073	2.5035	2.2843	2.5048	2.2690	5.45
Cr	2.2935	2.2896	2.0848	2.2909	2.0701	6.00
Mn	2.1057	2.1017	1.9102	2.1031	1.8964	6.54
Fe	1.9399	1.9360	1.7565	1.9373	1.7433	7.10
Co	1.7928	1.7889	1.6207	1.7902	1.6081	7.70
Ni	1.6617	1.6578	1.5001	1.6591	1.4880	8.30
Cu	1.5443	1.5405	1.3922	1.5418	1.3804	8.90
Mo	0.7135	0.7093	0.6323	0.7107	0.6198	20.0

**Расчет дифрактограммы № _____ для определения
межплоскостных расстояний и идентификации вещества**

Исходные данные:

Исследуемый объект _____

Излучение _____; $\lambda_{\alpha 1} =$ _____; $\lambda_{\alpha 2} =$ _____; $\lambda_{\text{аср}} =$ _____; $\lambda_{\beta} =$ _____;

Нуль счетчика _____

Щели I, мм _____; II, мм _____; III, мм _____; Соллера _____

Метод съёмки _____

Масштаб дифрактограммы: $1^\circ (2\theta)$, мм _____

Шаг съёмки _____

Время экспозиции в точке _____

Метод оценки интенсивности линии _____

Метод определения углов 2θ _____

№ линии п/п	$\frac{I}{I_0}$, %	2θ	θ	$\sin \theta$	$\alpha (\beta)$	d_{HKL} , Å	Табличные значения	
							d_{HKL} , Å	I_{HKL}
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Результат исследования _____

Пояснения к таблице 2.

Столбец 1. Нумерацию линий проводят от малых углов к большим.

Столбец 2. I/I_0 , % – нормированная интенсивность – интенсивность каждой линии относительно интенсивности самой сильной линии на дифрактограмме (или интенсивность отражения от плоскости (HKL) I_{HKL}).

Если измерения проводят только в области малых углов, где $\alpha_1 - \alpha_2$ дублет не расщеплен и полуширина линии изменяется незначительно, то для качественной оценки интенсивности можно воспользоваться максимальными значениями, т. е. характеризовать интенсивность высотой пика, мм, – расстоянием от максимума интенсивности до уровня фона. Для количественных измерений необходимо определять интегральную интенсивность линий, пропорциональную площади, заключенной между дифрактометрической кривой и линией фона.

Столбец 3. 2θ – угол счётчика, соответствующий дифракционному максимуму, отсчитанный по шкале счётчика.

Для узких нерасщепленных линий угол с достаточной точностью можно определять как положение максимума интенсивности, предполагая, что максимум интенсивности совпадает с центром тяжести линии. Для расщеплённых или размытых линий следует определять положение центра тяжести каждой α_1 - и α_2 -линии.

Столбец 6. Разделение линий, полученных за счет α - и β -излучений. Если дифрактограмма получена на монохроматизированном излучении, то столбец пропускается или в столбце ставится α .

Столбец 7. Значения d_{hkl} , в ангстремах (Å), определяют по формуле (3а) только для α -линий.

Столбец 8. По таблицам [1, 5] определить вещество, для которого табличные значения d_{hkl} совпадают с расчётными и записать значения межплоскостных расстояний, взятых из таблиц для предлагаемого вещества. При сравнении экспериментальных значений d с табличными следует учитывать, что табличные значения даны, как правило, для чистых фаз. Поэтому при наличии примесей, растворенных в исследуемой фазе, ее значения d могут несколько отличаться от табличных.

Столбец 9. Табличные значения интенсивности линий идентифицируемой фазы. Поскольку интенсивность линий зависит от геометрии съёмки и длины волны используемого излучения, возможно расхождение между табличными и экспериментальными значениями относительных интенсивностей.

		1 ↓				2 ↓		3 ↓		4 ↓			
5-628		<i>d</i>	2,82	1,99	1,63	3,26	NaCl						
		<i>I/I₁</i>	100	55	15	13	Sodium Chloride						
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											
		<i>hkl</i>											
		<i>d</i> , Å											
		<i>I/I₁</i>											

Пояснения к рис. 1.

- 1 – номер секции и карточки (set and file number);
- 2 – межплоскостные расстояния трёх наиболее интенсивных отражений в порядке уменьшения интенсивности (с максимальными d/n при равных интенсивностях) и их относительные интенсивности (I/I_1);
- 3 – максимальное значение d/n для дифракционной картины данного вещества;
- 4 – химическая формула и название вещества;
- 5 – «Rad» – излучение (анод), λ – длина волны, Å (0.1 нм);
«Filter» – вещество фильера («mono» – если использован монохроматор, «dia» – диаметр цилиндрической камеры (при использовании фотометода, Guinier – камера Гинье);
«Cut off» – максимальное значение d/n , достижимое при использованном способе съёмки, т. е. «отсечение» дифракционного спектра со стороны малых углов θ ; I/I_1 – способ измерения относительных интенсивностей: обычно дифрактометр, для фотометода калиброванные почернения плёнки, либо визуальная оценка;
- «Ref» – источник, из которого взяты сведения, помещенные в полях 5 и 9;
- 6 – «Sys» – кристаллическая система, к которой относится фаза; S. G. – пространственная группа (или варианты пространственной группы) в международных обозначениях; a_0 , b_0 , c_0 – периоды решетки; $A = a_0/b_0$, $C = c_0/b_0$ – соотношения периодов решётки; α , β , γ – углы между осями; Z – число молекул (для элемента – число атомов) в элементарной ячейке; D_x – рентгеновская плотность;
- 7 – $\varepsilon\alpha$, $n\omega\beta$, $\varepsilon\gamma$ – показатели рефракции; Sign и $2V$ – знак оптической оси и угол между оптическими осями; D – измеренная плотность; «mp» (melting point) – точка плавления, «Color» – видимый цвет вещества; H – твердость, «Ref» (Reference) – источник данных этого поля информационной карточки;
- 8 – поле, в котором указываются дополнительные сведения – химический состав образца, источник его получения, температура возгонки (ST), температура разложения (DT), температура фазового

превращения (TR), термообработка, которой подвергался объект;

9 – межплоскостные расстояния d/n , интенсивность I и индексы интерференции (hkl) отражений.

10 – символы «звезда» (*), с, о, і – или пробел – оценка надёжности сведений:

* – данные высокой достоверности, использован дифрактометр, есть химический состав, значения d/n приведены с тремя и четырьмя знаками после запятой (Å), скорректирована интенсивность, определены периоды решетки;

і – достаточно надёжные данные, но не очень прецизионные измерения d/n и I , использован фотометод, пространственная группа указана, имеются индексы линий;

о – низкая достоверность;

с – приведенный дифракционный спектр получен расчётом (calculated pattern);

Отсутствие какого-либо символа означает, что данные не аттестованы.

При качественном фазовом анализе следует рассматривать, в основном, карточки качества * и с, иногда (если для данной фазы нет других стандартов) – і.

Учебное издание

Закирова Раушания Мазитовна,
Орлова Надежда Александровна,
Сабанова Любовь Александровна

**Методы рентгенодифракционного
исследования поликристаллов**

Учебно-методическое пособие
Часть 2

*Авторская редакция
Компьютерная верстка: Т.В. Опарина*

Подписано в печать 20.10.2023. Формат 60x84^{1/8}.
Усл. печ. л. 5,3. Уч.-изд. л. 2,5.
Тираж 30 экз. Заказ № 1798.

Издательский центр «Удмуртский университет»
426034, г. Ижевск, ул. Ломоносова, 4Б, каб. 021
Тел. +7 (3412) 916-364, E-mail: editorial@udsu.ru

Типография Издательского центра «Удмуртский университет»
426034, Ижевск, ул. Университетская, 1, кор. 2
Тел. 68-57-18