

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

А.С. Храмов, Р.А. Назипов

Рентгеноструктурный анализ поликристаллов.
Часть I
(Учебно-методическое пособие к лабораторному
практикуму)

КАЗАНЬ 2009

Составители: Храмов А.С., Назипов Р.А.

УДК 539.26:543

Печатается по решению Редакционно-издательского совета физического факультета

Храмов А.С., Назипов Р.А. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть I. (Элементы теории, руководство и задания к лабораторным работам). Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета. Изд. 2-ое, исправл. и допол. Казань. 2009.- 64 с.: ил.

Методическое пособие предназначено для студентов физического факультета при изучении курса кристаллографии и рентгеноструктурного анализа. Может быть рекомендовано для студентов геологического и химического факультетов, специализирующихся в области минералогии и химии твердого тела.

Табл. 4, илл. 14.

Рецензент: Изотов В.Г., к.г.-м.н., доцент каф. полезных ископаемых и разведочных дел Казанского государственного университета

© Физический факультет Казанского государственного университета, 2009.

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
РАБОТА № 1.....	7
Аппаратура для рентгеноструктурных исследований.....	7
§ 1. Рентгеновские трубки, спектр рентгеновского излучения.....	7
§ 2. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом, спектр поглощения рентгеновского излучения.....	12
§ 3. Регистрация рентгеновских лучей.	15
§ 4. Рентгеновские аппараты для структурных исследований.....	16
§ 5. Фокусировка рассеянного рентгеновского излучения.....	20
§ 6. Техника безопасности в лаборатории рентгеноструктурного анализа.....	21
§ 7. Практическая часть.....	22
Контрольные вопросы.....	22
РАБОТА № 2.....	24
Получение, расчет и индцирование порошковых дифрактограмм (метод Дебая - Шерера).....	24
§ 1. Элементы структурной кристаллографии. Условие Вульфа-Брэгга.	24
§ 2. Приготовление образцов.....	26
§ 3. Получение и первичная обработка дифрактограмм.....	26
§ 4. Разделение рефлексов, полученных от нефильтрированного излучения.....	28
§ 4. Индцирование порошковых дифрактограмм кристаллов кубической сингонии.....	30
§ 5. Практическая часть.....	33
Контрольные вопросы.....	33
РАБОТА № 3.....	35
Качественный рентгенофазовый анализ.....	35
§ 1. Чувствительность качественного фазового анализа.....	35
§ 2. Методика качественного фазового анализа.....	38
§ 3. Практическая часть.....	40
Контрольные вопросы.....	41
РАБОТА № 4.....	42
Количественный рентгенофазовый анализ.....	42
§ 1. Учет поглощения в плоском образце.....	42
§ 2. Методы количественного фазового анализа.....	46

§ 3. Погрешности количественного фазового анализа.	52
§ 4. Практическая часть.	54
Контрольные вопросы.	55
РАБОТА 5.	56
Прецизионное определение периодов элементарной ячейки.....	56
§ 1. Относительная погрешность определения межплоскостных расстояний.....	56
§ 2. Источники погрешностей в определении межплоскостных расстояний.....	56
§ 3. Прецизионные методы определения межплоскостных расстояний.	58
§ 4. Прецизионная область углов.	59
§ 5. Графические методы экстраполяции.	59
§ 6. Аналитические методы экстраполяции.	61
§ 7. Практическая часть.	64
Контрольные вопросы.	64

Предисловие

Среди физических методов исследования вещества особую роль играют методы, связанные с использованием рентгеновских лучей. Эти лучи, открытые немецким физиком В.К. Рентгеном в 1895 г., получили очень широкое применение в различных областях науки и техники. С исследованием вещества с помощью рентгеновских лучей связано появление новой области науки – *рентгенографии*. В соответствии с характером применения рентгеновского излучения рентгенография подразделяется на рентгеноструктурный и рентгеноспектральный (рентгенофлуоресцентный) анализы, и рентгеновскую дефектоскопию.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) основан на явлении дифракции рентгеновских лучей, открытом М. Лауэ в 1912 г. Наряду с нейтроно- и электронографией РСА является дифракционным методом, основанным на когерентном взаимодействии рентгеновского излучения с электронами вещества. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны $\sim 1 \text{ \AA}$, то есть порядка размеров атомов. Методами РСА изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные вещества, жидкости и газы, молекулы белков и нуклеиновых кислот и т.д. При этом определяют фазовый (качественный и количественный) состав, ориентацию и размеры кристаллитов и коллоидных частиц, строение аморфных материалов, атомную структуру кристаллов и другие свойства и характеристики вещества. С помощью РСА исследуют диаграммы состояния сплавов и распад пересыщенных твердых растворов, определяют внутренние напряжения, коэффициенты термического расширения. Рентгеновская дифракция позволяет изучать мозаичную структуру кристаллов, выявлять дислокации, определять размеры субструктурных составляющих и их разориентировку, тип субзеренных границ.

Рентгеноспектральный анализ (РСФА) основан на свойстве атомов испускать при облучении их быстрыми электронами или квантами характерное для каждого из них рентгеновское излучение, состоящее из небольшого числа спектральных линий. Методами рентгеноспектрального анализа изучается химический состав вещества. Физические основы и экспериментальные особенности РСФА рассматриваются в спецкурсе «Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ вещества», читаемом на физическом факультете КГУ.

Рентгеновская дефектоскопия основана на различной проникающей способности рентгеновского излучения, просвечивающего материалы различной толщины и плотности. Рентгеновский метод дефектоскопии обладает большой чувствительностью и универсальностью. Он позволяет выявлять различные неоднородности материалов: раковины, поры, трещины,

непровары в сварных швах, инородные включения и т.д. Теоретические предпосылки и различные методы рентгеновской диагностики материалов излагаются в рамках лекционного курса «Физические основы дефектоскопии», также читаемого на физическом факультете КГУ.

Из этого краткого перечисления практических областей применения рентгеновского излучения ясно видно, какой широкий круг вопросов необходимо рассмотреть при детальном обсуждении хотя бы РСА кристаллических веществ. Но ограниченность объема курса лекций «Кристаллография и рентгеноструктурный анализ» и лабораторного практикума «Рентгеноструктурный анализ поликристаллов» обуславливает краткость изложения материала. В то же время, за последние десять-пятнадцать лет практически не происходило обновления учебной литературы как по теоретическим основам дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, так и по методам получения и расшифровки рентгенограмм. Попытка совмещения этих двух противоположных исходных условий и обусловила структуру этого методического пособия. Учет первого требования определил основное содержание данного пособия: рентгеноструктурный анализ поликристаллов. В то же время, в рамках этой темы мы попытались, в отличие от общепринятого в подобных пособиях стиля изложения, остановиться более детально на некоторых теоретических вопросах, в первую очередь тех, которые являются общими для рентгенографии. Но в связи с ограниченностью объема большинство выводов и формул приведены без полного теоретического обоснования и промежуточных выкладок.

Работа № 1.

Аппаратура для рентгеноструктурных исследований.

Любой эксперимент, основанный на использовании рентгеновского излучения, можно условно разделить на три стадии: а) получение рентгеновских лучей; б) регистрация рентгеновского излучения; в) обработка зарегистрированной информации.

В этой работе рассматриваются первые два этапа. Все остальные лабораторные работы, можно сказать, посвящены третьей стадии работ.

§ 1. Рентгеновские трубки, спектр рентгеновского излучения

Наиболее распространенным источником рентгеновского излучения являются рентгеновские трубки (рис. 1). Рентгеновская трубка работает при высоком вакууме ($10^{-3} - 10^{-6}$ мм рт. ст.) и имеет источник электронов (катод) (7), который представляет собой вольфрамовую спираль, накаливаемую током до температур, обеспечивающих термоэлектронную эмиссию. Против катода укрепляется анод (6), изготовляемый обычно из медной трубы с массивным дном, на которое наваривается металлическое зеркало из того или иного металла. На катоде и аноде установлены специальные колпачки. Форма этих колпачков такова, что при подаче на них напряжения они образуют электростатическую линзу, сжимающую исходящие из нити катода электроны в узкий пучок на поверхности зеркала анода. Так как при торможении электронов выделяется большое количество тепла, то анод рентгеновской трубки, работающей непрерывно, охлаждается изнутри проточной водой или маслом (5). Чтобы упростить задачу охлаждения, анод трубки заземляется, а высокое напряжение отрицательной полярности (несколько десятков тысяч вольт) подается на катод (2). Для выхода из трубки рентгеновского излучения в металлическом колпачке, окружающем анод, сделаны отверстия (окна) (1), закрытые тонкими пластинками из бериллия, который поглощает рентгеновское излучение очень слабо.

Под действием электрического поля между катодом и анодом электроны, испущенные катодом, ускоряются и соударяются с поверхностью анода. Скорость электрона, достигающего анода, может быть легко определена, если считать, что кинетическая энергия электрона $E_k = mv^2/2$ равняется энергии eU , то есть той, которую он приобретает, двигаясь в электростатическом поле трубки с разностью потенциалов U :

$$E = \frac{mv^2}{2} = eU, \quad (1)$$

где e – заряд электрона.

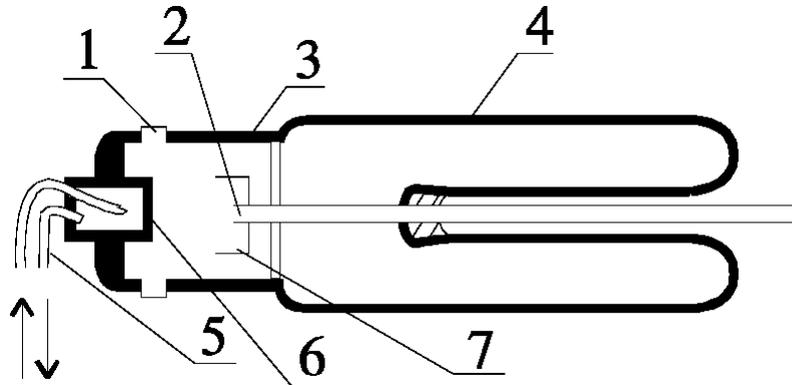


Рис. 1. Устройство рентгеновской трубки.

Процессы, приводящие к возникновению рентгеновского излучения, обусловлены торможением электронов в веществе анода из-за столкновений с атомами вещества.

Существуют два типа рентгеновских спектров: непрерывный (“белое” излучение) и линейчатый (характеристическое излучение). Непрерывный спектр присутствует всегда совместно с линейчатым спектром.

А. Непрерывный рентгеновский спектр. Ударившись о зеркало анода, электрон потеряет энергию ($E_1 - E_2$), где E_1 и E_2 – энергии электрона до и после столкновения. Если торможение произошло быстро, то эта потеря энергии превратится в излучение: $h\nu = E_1 - E_2$, где h – постоянная Планка, ν – частота испускаемого рентгеновского излучения. Если электрон теряет всю свою энергию при одном столкновении, то максимальная частота возникшего излучения: $h\nu_{max} = eU$. Так как $\nu = c/\lambda$, (c – скорость света, λ – длина волны рентгеновского излучения), то $\lambda_{min} = hc/(eU)$. Однако лишь в редких случаях электрон теряет всю энергию сразу; гораздо чаще он сталкивается с несколькими атомами, теряя при каждом соударении часть энергии и таким образом порождая несколько фотонов с длиной волны λ большей λ_{min} . Таким образом, возникает белое излучение, которое имеет резкую границу в коротковолновой области и постепенно сходит «на нет» в сторону более длинных волн (рис. 2). Все кривые имеют максимум при некоторых значениях $\lambda_m \approx (3/2) \lambda_{min}$, обусловленный статистическим (вероятностным) характером процессов торможения электронов в материале анода.

Если увеличить напряжение на рентгеновской трубке, то это приведет к увеличению энергии электрона, вылетающего из катода, и числа

столкновений электронов с атомами зеркала анода за единицу времени. В результате произойдет понижение минимального значения длины волны и общее увеличение количества фотонов (рентгеновских квантов), то есть рост интенсивности для всех значений λ (рис. 2). Интенсивность рентгеновского излучения I зависит от напряжения следующим образом: $I \sim U^2$. При увеличении тока, протекающего через рентгеновскую трубку, увеличивается число электронов, тормозящихся на аноде; следовательно, увеличивается интенсивность излучения трубки, и она оказывается пропорциональной току $I \sim i$. Кроме того, интенсивность, отвечающая определенной длине волны, растет

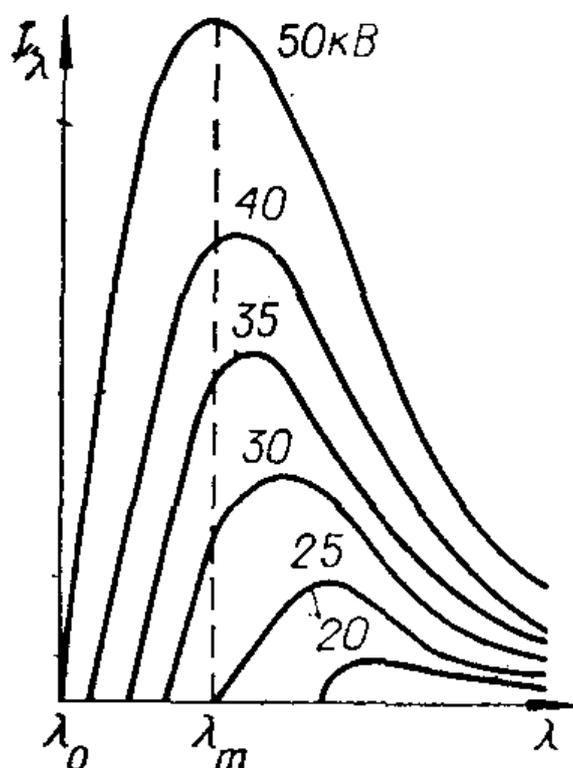


Рис. 2. Распределение интенсивности в непрерывном спектре излучения по длинам волн при различном напряжении на рентгеновской трубке.

пропорционально атомному номеру материала зеркала анода Z . Таким образом, суммарная интенсивность или энергия непрерывного излучения равна

$$I = k \cdot i \cdot U^2 \cdot Z , \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности.

Однако существует большая вероятность того, что торможение электронов не будет резким, то есть энергия электронов пойдет на увеличение

внутренней энергии материала анода и выделится в форме тепла. Поэтому, коэффициент полезного действия (кпд) рентгеновских трубок, равный

$$\eta = kUZ, \quad (2)$$

где $k \approx 0,8 \cdot 10^{-6}$, очень мал. Как видно из выражения (3), в рентгеновское излучение преобразуется менее одного процента кинетической энергии электронов в области рабочих напряжений рентгеновских трубок $U = 10 \div 70$ кВ, что и обуславливает необходимость эффективного принудительного охлаждения анода рентгеновской трубки (рис. 1).

Б. Характеристический рентгеновский спектр. При некоторых определенных для данного материала анода ускоряющих напряжениях на фоне непрерывного спектра возникает линейчатый (характеристический) спектр, причем интенсивность этих линий во много раз превосходит интенсивность непрерывного спектра (рис. 3).

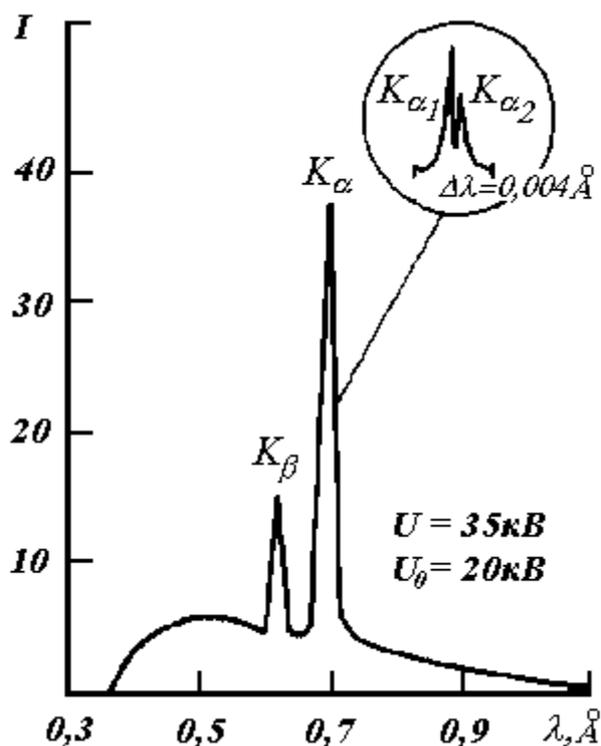


Рис. 3. Коротковолновая часть характеристического спектра излучения молибдена.

Характеристическое излучение возникает, когда падающий электрон обладает энергией достаточной для того, чтобы выбить электрон с одной из внутренних электронных оболочек атома, и вакантное место занимает электрон с более высокого энергетического уровня, а избыток энергии реализуется в виде излучения. В этом случае, длина волны рентгеновского кванта определяется только разностью энергий этих двух уровней, и по-

вышение напряжения увеличивает интенсивность, но не изменяет длину волны характеристического излучения анода.

Характеристические спектры весьма просты и классифицируются в порядке возрастания длин волн как *K*-, *L*-, *M*-, *N*- серии, в соответствии с уровнем, с которого был выбит электрон.

Рассмотрим структуру и принцип образования характеристического спектра. Положение каждого из *Z* электронов в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами:

$$\text{а) главное квантовое число } n = \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ K & - & L & - & M & - & N & - & \dots \end{matrix}$$

которому соответствует энергетический уровень электрона;

б) орбитальный момент $l = n-1, n-2, n-3, \dots 0$;

в) полный момент $j = l+s$ ($s = 1/2$ – спиновый момент электрона)

$$j = l \pm 1/2 \quad (l \neq 0); \quad j = 1/2 \quad (l = 0);$$

г) магнитное квантовое число $m = \pm j, \pm (j-1), \pm (j-2), \dots$

Таким образом, для электронов *K*-уровня ($n = 1$) возможны два набора квантовых чисел: $n = 1, l = 0, j = 1/2, m = \pm 1/2$, и согласно принципу Паули на этом уровне может быть только два электрона.

Подобно тому, как заселение разных энергетических уровней лимитируется принципом Паули, так и число линий в характеристическом спектре, т.е. число возможных переходов электрона в атоме с одного энергетического уровня на другие, ограничивается квантовомеханическими правилами отбора. В приложении к рентгеновским спектрам излучения эти правила можно записать следующим образом: $\Delta n \neq 0, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$. Исходя из этих правил, легко выяснить, какие переходы между энергетическими уровнями возможны. На рис. 4 приведена схема энергетических уровней атома, разрешенные электронные переходы и их общепринятые обозначения.

Для получения достаточно интенсивного характеристического рентгеновского излучения разность потенциалов между катодом и анодом работающей рентгеновской трубки должна составлять несколько десятков киловольт. При таком напряжении интенсивность характеристических линий в максимуме в тысячи раз превышает интенсивность тормозного (непрерывного) спектра излучения. Однако характеристические линии очень узки, поэтому их интегральная интенсивность есть величина того же порядка, что и интегральная интенсивность тормозного спектра.

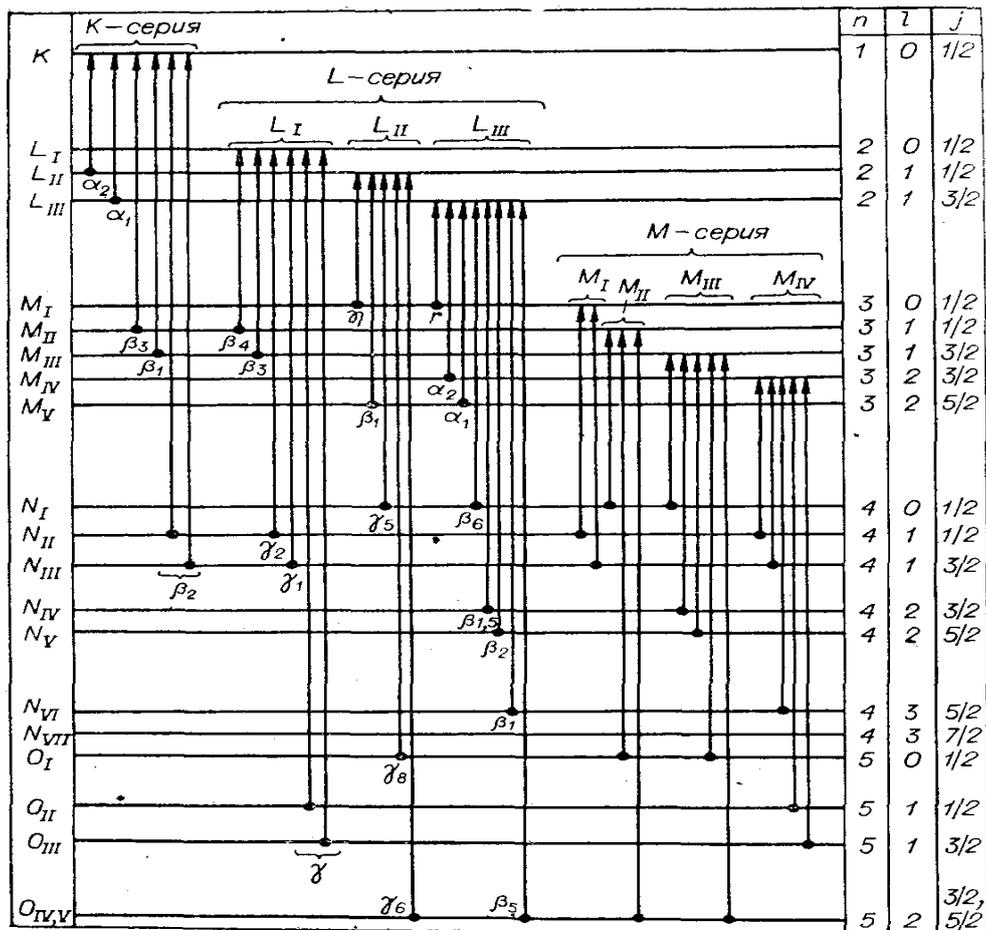


Рис. 4. Схема энергетических уровней атома и разрешенных электронных переходов.

§ 2. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом, спектр поглощения рентгеновского излучения.

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом приводит или к его поглощению, или рассеянию. Поскольку рассеяние (дифракция) рентгеновского излучения лежит в основе РСА, этот вопрос будет подробно рассмотрен в следующей лабораторной работе. В этом параграфе остановимся на особенностях поглощения рентгеновского излучения веществом.

При прохождении через вещество интенсивность рентгеновского излучения уменьшается по закону, характерному для электромагнитного излучения любого вида:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad , \quad (3)$$

где I и I_0 – конечная и начальная интенсивности излучения, соответственно, μ – линейный коэффициент поглощения, x – толщина слоя вещества.

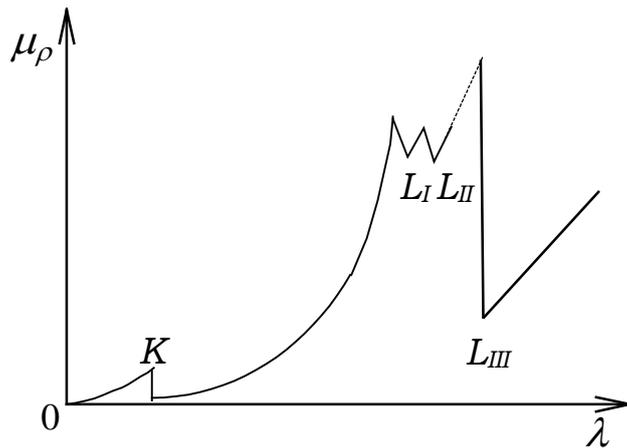


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны λ .

Коэффициент μ зависит от длины волны и плотности поглощающего материала. Чтобы μ не зависело от физического состояния вещества, вводят массовый коэффициент поглощения $\mu_\rho = \mu/\rho$ (ρ – плотность вещества). На рис. 5 приведен спектр поглощения рентгеновского излучения – зависимость μ_ρ от длины волны λ . На этой кривой наблюдается несколько “скачков”. Природу этих “скачков” можно понять, рассматривая изменение μ_ρ . По мере уменьшения длины волны сначала наблюдается уменьшение коэффициента поглощения, но при достижении определенной длины волны, например λ_{L111} , возникает резкий скачок μ_ρ . Одновременно с появлением скачка поглощения усиливается эмиссия фотоэлектронов и в спектре рассеянных лучей появляются линии вторичного характеристического излучения. Появление скачков объясняется тем, что энергия квантов рентгеновского излучения становится достаточной для ионизации электронов с определенного энергетического уровня атомов поглощающего вещества. Появление линий вторичного характеристического излучения связано с излучением квантов при переходах электронов атома на освободившиеся внутренние уровни. При дальнейшем уменьшении длины волны наблюдается еще несколько скачков μ_ρ : при λ_{L11} , λ_{L1} и λ_K . Каждый из этих скачков связан с ионизацией определенного энергетического уровня. В пределах между двумя соседними скачками коэффициент $\mu_\rho \sim \lambda^3$.

Для получения дифракционной картины необходимо использовать монохроматическое излучение. Но, как следует из изложенного в предыдущем параграфе, первичное рентгеновское излучение не является монохроматическим, и его необходимо фильтровать. В известной мере это достигается естественным путем. Рентгеновские лучи поглощаются тем сильнее, чем больше их длина волны ($\mu_\rho \sim \lambda^3$). То есть, линии L-, M-, N- серий поглощаются стенками рентгеновской трубки и в воздухе. Поэтому в

практике рентгеноструктурного анализа наиболее часто используется K -серия. Она состоит из четырех линий: α_1 , α_2 , β_1 , β_2 (рис. 4). Длины волн этих линий располагаются в последовательности $\lambda_{\alpha 2} > \lambda_{\alpha 1} > \lambda_{\beta 1} > \lambda_{\beta 2}$. Отношение интенсивностей этих линий для всех элементов примерно одинаково и приблизительно равно $I_{\alpha 1} : I_{\alpha 2} : I_{\beta 1} : I_{\beta 2} = 100 : 50 : 20 : 4$. Поэтому чаще всего рабочим инструментом рентгеноструктурного анализа является K_{α} -линии и $K_{\beta 1}$ -линию стараются отфильтровать.

Как видно из рис. 4, K_{α} -линия связана с переходом с L - на K -уровень, а K_{β} -линия с переходом с M - на K -уровень; K -край поглощения связан с переходом электрона с K -уровня в свободное состояние. Энергия ионизации больше энергий перехода с L -, M -уровней на K -уровень. Поэтому для любого элемента $\lambda_{K\alpha}$ и $\lambda_{K\beta}$ несколько больше, чем длина волны края поглощения $\lambda_{кр}$.

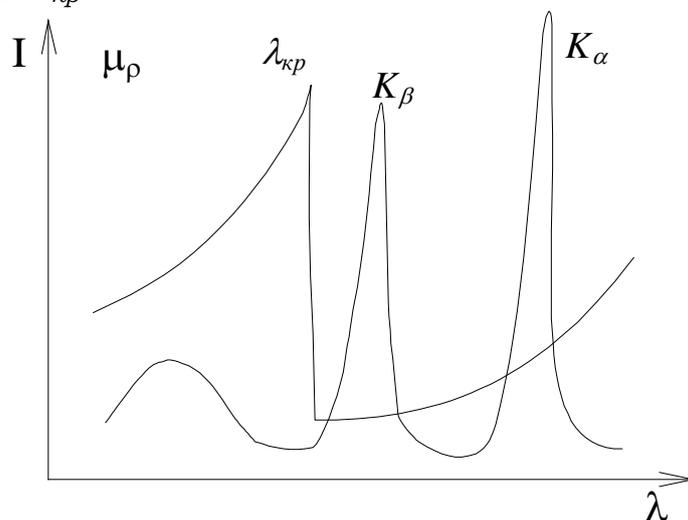


Рис. 6. Спектр излучения (I) и поглощения ($\mu\rho$) рентгеновских лучей для одного и того же атома.

При прохождении рентгеновского излучения (K_{α} - и K_{β} -линии) через вещество из того же элемента, что и материал анода, эти линии будут справа от края поглощения (рис. 6) и $\mu\rho$ для них будет мало. Если атомный номер облучаемого вещества несколько меньше, чем атомный номер анода, то K -край поглощения сдвигается вправо и K_{β} -линия, а потом K_{α} -линия сильно поглощаются (рис. 7). Условие сильного поглощения K_{β} -линии, чтобы атомный номер поглощающего вещества был на одну, две единицы меньше атомного номера анода ($\lambda_{K\beta} < \lambda_{кр} < \lambda_{K\alpha}$). Этот эффект селективного поглощения используется для отделения K_{α} - от K_{β} -линии. Если на пути лучей поставить тонкий слой вещества с атомами, край поглощения которых лежит между K_{α} - и K_{β} -линиями излучателя, то K_{β} -линия окажется ослабленной во много раз больше, чем K_{α} -линия (рис. 7).

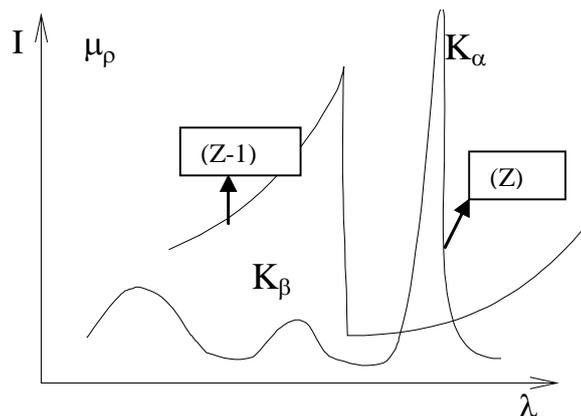


Рис. 7. Спектр излучения (I) для атома с номером Z и спектр поглощения (μ_ρ) для атома с номером $Z-1$.

§ 3. Регистрация рентгеновских лучей.

Наиболее распространенными методами регистрации рентгеновского излучения являются *фотографический* и *ионизационный*.

Фотографический метод регистрации позволяет наблюдать одновременно всю дифракционную картину, что, безусловно, является достоинством этого метода. Для получения *рентгенограмм* (дифракционная картина, зарегистрированная на фотопленке) используют специальные рентгеновские камеры. Устройство этих камер обеспечивает установку образца и фотопленки в необходимом положении относительно первичного рентгеновского пучка. Однако трудоемкость получения и обработки рентгенограмм, в частности фотопленки, невысокая точность измерения интенсивности дифрагированного излучения и профиля линий дифракционных максимумов существенно уменьшают удобства его применения. В настоящее время основным недостатком этого метода, пожалуй, является то, что первичная информация о дифракции рентгеновского излучения не может быть представлена в цифровом виде и, следовательно, ее невозможно использовать для компьютерной обработки. Поэтому сегодня фотографический метод регистрации используется фактически только в рентгеновской дефектоскопии.

В абсолютном большинстве современных исследований, связанных с дифракцией рентгеновского излучения, применяется ионизационный метод регистрации, то есть использование для регистрации рассеянного излучения счетчиков ионизирующего излучения (счетчик Гейгера, сцинтилляционный счетчик, пропорциональный счетчик и др.). Принципы работы счетчиков ионизирующего излучения достаточно подробно изложены в методическом пособии «Практикум по ядерной физике», поэтому этот вопрос мы не будем здесь затрагивать. При ионизационном методе регист-

рации дифракционная картина регистрируется последовательно, а не одновременно, как в фотографическом методе. Поэтому интенсивность первичного пучка должна быть большой и стабильной во времени, а схема съемки – фокусирующей, чтобы увеличить интенсивность в каждой точке регистрации. Этот метод обеспечивает быстрое получение дифракционной картины (*дифрактограммы*), наиболее точное определение положения и интегральной интенсивности дифракционного максимума (*рефлекса*), диффузного фона и т.д.

§ 4. Рентгеновские аппараты для структурных исследований.

Аппарат для рентгеноструктурных исследований представляет собой совокупность технических средств, необходимых для реализации рентгеноструктурного метода, регистрации дифракционной картины, специальных условий эксперимента. В любой аппаратуре, предназначенной для рентгеноструктурных исследований, можно условно выделить три составляющих. Первая обеспечивает получение, стабилизацию и регулировку интенсивности первичного рентгеновского (как непрерывного, так и характеристического) излучения. Вторая предназначена для создания условий получения и наблюдения дифракции рентгеновского излучения на образце. Третья обеспечивает регистрацию и первичную обработку рассеянного (дифрагированного) рентгеновского излучения.

Для питания рентгеновской трубки необходимы два источника: один из них обеспечивает нагрев катода трубки, второй создает разность потенциалов между анодом и катодом (рис. 8). Сила тока, проходящего через трубку, а следовательно, и интенсивность рентгеновского пучка может регулироваться изменением тока накала катода. Напряжение между анодом и катодом трубки регулируется изменением напряжения, подаваемого на первичную обмотку высоковольтного трансформатора, во вторичную цепь которого включена трубка. Элементом, выпрямляющим ток во вторичной цепи, может служить как сама трубка, так и включенный специально для этой цели высоковольтный кенотрон.

Устройствами, в которых непосредственно осуществляется дифракция рентгеновских лучей на образце и регистрируется дифракционная картина, являются рентгеновская камера (при регистрации на фотопленку) или гониометрическое устройство (если детектором излучения является счётчик квантов). Рентгеновским гониометром называют прибор, с помощью которого можно регистрировать угловое положение образца в момент возникновения дифракции и направление дифрагированных лучей. *Гониометрическое устройство рентгеновское* (ГУР) объединяет в себе крепежные механизмы рентгеновской трубки, образца и регистрирующего

устройства. Механическая, оптическая и электронная системы ГУРа обеспечивают высокую точность юстировки рентгенооптической схемы, измерения углов между первичным пучком рентгеновского излучения, образцом и счетчиком рассеянного рентгеновского излучения.

Сигнал со счетчика рассеянного излучения поступает в различные блоки регистрации. Эти блоки позволяют зафиксировать интенсивность рассеянного излучения в зависимости от угла между первичным пучком рентгеновского излучения и счетчиком рассеянного рентгеновского излучения в различном виде: визуальном – интенсиметр, графическом – самописец, цифровом – цифропечатающее устройство (ЦПУ), комплексном – компьютер (рис. 8). В современных модификациях аппаратуры для рентгеноструктурных исследований компьютер играет роль не только регистратора информации, но и управляет работой всего прибора в целом, а при наличии соответствующих программ позволяет обрабатывать полученные дифрактограммы.

Рентгеновские аппараты, на которых реализован ионизационный метод регистрации, называются *дифрактометрами*. В России самыми распространенными дифрактометрами являются аппараты серии ДРОН (дифрактометр рентгеновский общего назначения). Они предназначены для широкого круга рентгеноструктурных исследований различных материалов:

- определение параметров элементарной ячейки и сингонии кристалла, в отдельных случаях возможно определение пространственной группы симметрии и атомной структуры кристалла;
- качественный и количественный фазовый анализ;
- исследование твердых растворов;
- определение макро- и микронапряжений;
- исследование превращений, происходящих в материалах под влиянием температуры, давления, влажности;
- получение набора интегральных интенсивностей от монокристаллов;
- определение ориентации срезов монокристаллов;
- исследование текстур и др.

Использование специальных приставок позволяет проводить все эти исследования в широком температурном диапазоне от $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кроме того, набор сменных держателей образца (*гонометрических головок*) позволяет анализировать крупнозернистые образцы, получать прямые и обратные полюсные фигуры для изучения текстуры, исследовать и ориентировать монокристаллы.

В качестве примера на рис. 8 представлена блок-схема дифрактометра ДРОН-3М. Дифрактометр состоит из следующих функциональных узлов:

а) высоковольтный источник питания (ВИП), обеспечивающий питание рентгеновских трубок;

б) дифрактометрическая стойка, которая объединяет ГУР с крепежным кронштейном рентгеновской трубки на общей жесткой плите;

в) блок автоматического управления (БАУ), обеспечивающий управление работой ГУРа, электронно-вычислительного устройства (ЭВУ) и вывода информации;

г) электронно-вычислительное устройство, осуществляющее усиление, амплитудную дискриминацию и счет сигналов, поступающих от детектора. Из блока интенсиметра сигналы поступают на вход потенциометра для записи на диаграммной ленте. Одновременно с записью интенсивности на диаграммной ленте записывается угловая отметка перемещения детектора;

д) устройство вывода информации (УВИ), предназначенное для регистрации данных об интенсивности излучения и угловом положении детектора.

Работой дифрактометра ДРОН-3М управляет микро-ЭВМ, она же производит первичную обработку информации, то есть вычисляет угловое положение дифракционной линии по максимальной скорости счета и угловое положение центра тяжести линии. Дифрактометр подключают к ЭВМ «верхнего уровня» для дальнейшей обработки экспериментальных данных.

В дифрактометрах рассеянное излучение регистрируется с помощью пропорционального, сцинтилляционного или полупроводникового детекторов. Амплитуда импульсов на выходе счетчика пропорциональна энергии рентгеновских квантов. Мера интенсивности – скорость счета, то есть число импульсов в единицу времени.

Дифрактометры «семейства» ДРОН позволяют регистрировать дифрактограммы при:

а) непрерывном автоматическом изменении угла дифракции θ с записью интенсивности на ленте электронного потенциометра;

б) шаговом (с различным заданным интервалом) перемещении образца и детектора, при этом интенсивность регистрируется в течение заданного времени или до заданного числа квантов и результаты выводятся на цифropечать или заносятся в память ЭВМ вместе со значением угла дифракции;

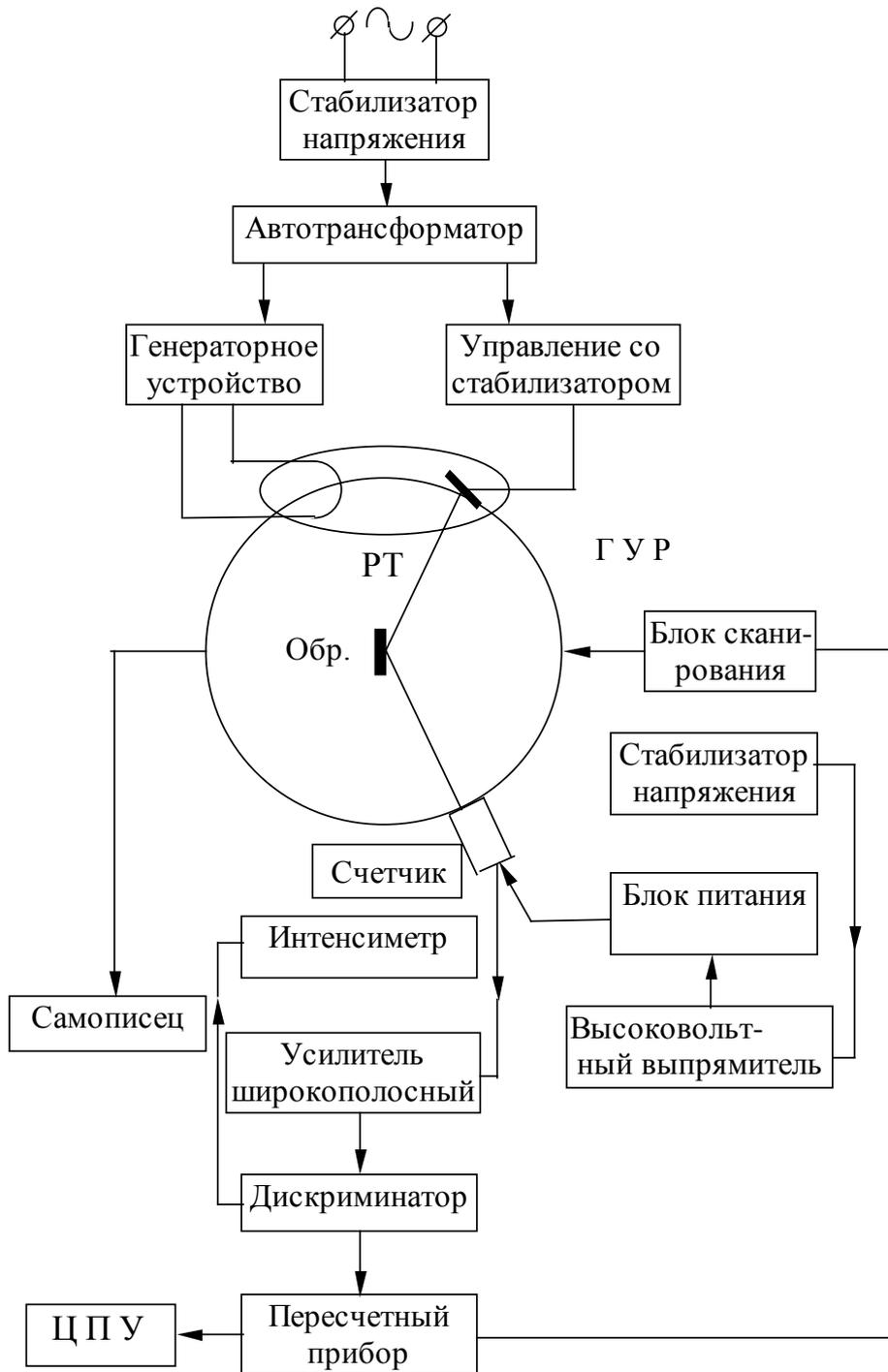


Рис. 8. Блок-схема дифрактометра ДРОН-3М.

в) непрерывном движении счетчика и образца в заданном интервале углов дифракции; суммарное число набранных квантов выводится на цифроречать или заносится в память ЭВМ.

Дифрактометрическая стойка, включающая в себя ГУР, обеспечивает установку и отсчет углов дифракции с точностью до $0,01-0,005^\circ$.

§ 5. Фокусировка рассеянного рентгеновского излучения.

Так как дифракционная картина регистрируется последовательно, а не одновременно, интенсивность первичного пучка должна быть большой и стабильной во времени (см. §§ 1,4), а схема регистрации – фокусирующей, чтобы увеличить интенсивность рассеянного излучения в каждой точке наблюдения.

В дифрактометрах серии ДРОН реализована схема фокусировки по Брэггу-Брентано (рис. 9). Она конструктивно проще других и допускает вращение образца в собственной плоскости для устранения эффекта крупнозернистости.

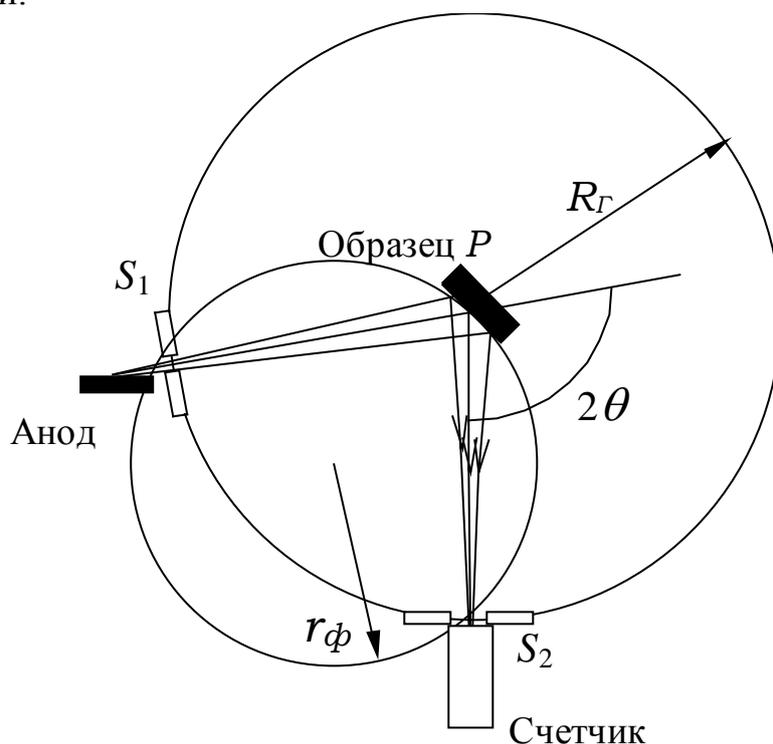


Рис. 9. Схема фокусировки по Брэггу-Брентано.

Плоский образец помещают в держатель таким образом, чтобы его поверхность находилась на оси вращения гониометра. На гониометре щель S_1 источника излучения F и щель S_2 счетчика C располагаются на одной окружности радиусом R_{Γ} (R_{Γ} – радиус гониометра), в центре которой находится плоский образец P . Условие фокусировки, как видно из рис. 9, будет соблюдаться, если щели S_1 , S_2 и плоскость образца находятся на одной окружности. Радиус фокусирующей окружности $r_{\phi} = R_{\Gamma} / (2 \sin \theta)$ меняется при изменении угла отражения θ и для точной фокусировки образец следует изгибать по радиусу окружности фокусировки r_{ϕ} . Так как это практически неосуществимо, то используют плоский образец, поверхность которого остается при вращении образца касатель-

ной к окружности фокусировки. Поэтому условие фокусировки выполняется приближенно. Для этого достаточно установить плоскость образца при $\theta = 0^\circ$ вдоль первичного пучка, а при изменении положения счетчика поворачивать образец на угол θ , в два раза меньший угла поворота счетчика. Таким образом, для сохранения условия фокусировки счетчик S , при вращении образца с угловой скоростью ω , должен перемещаться со скоростью 2ω .

Отступление от идеальной фокусировки будет тем большим, чем больше горизонтальная расходимость (в плоскости окружности фокусировки) первичного пучка, которая регулируется изменением ширины щели S_1 . Вертикальная расходимость (в плоскости, перпендикулярной к окружности фокусировки) ограничивается *щелями Соллера* – набором тонких металлических пластинок, расположенных на малом расстоянии параллельно друг другу.

Особенностью фокусировки по Брэггу-Брентано является то, что в отражающем положении при регистрации дифракционного максимума оказываются только те кристаллы, кристаллографические плоскости которых параллельны поверхности образца.

§ 6. Техника безопасности в лаборатории рентгеноструктурного анализа.

Безопасные условия работы обеспечиваются защитными устройствами современной аппаратуры и строгим выполнением работающими необходимыми правил.

Организационно-технические мероприятия включают:

а) правильную установку аппарата и дополнительных устройств для защиты от облучения в соответствии с особенностями эксплуатации аппаратуры в данной лаборатории;

б) определение с помощью дозиметров безопасных зон и зон повышенной опасности возле аппарата;

в) периодический дозиметрический контроль;

г) составление рабочих инструкций по работе, включающих правила техники безопасности и мероприятия при аварийной обстановке;

д) специальное обучение и периодическое проведение профосмотра персонала.

Работа на аппаратах с отключенными или снятыми защитными устройствами запрещена.

При работе с аппаратами для рентгеноструктурного анализа имеется опасность поражения работающих электрическим током и ионизирующим излучением. Защита от поражения электрическим током обеспечивается

защитными ограждениями и системой блокировок. Однако следует иметь в виду, что блокировочные устройства (дверцы и пр.) разрывают цепь высоковольтного питания и разряжают емкости в высоковольтной схеме, но при этом обычно не происходит обесточивания цепей низкого напряжения (220 – 380 В).

Современные рентгеновские трубки для структурного анализа дают весьма значительную интенсивность излучения: у окошка трубки она может достигать порядка 10^6 Р/мин. Если у окошка трубки рентгеновская камера не установлена, то окошко должно быть закрыто специально установленной на кожухе трубки задвижкой. Установка образца на ГУРе при включенной рентгеновской трубке не допускается. Схема измерений и защиты дифрактометра должны исключить попадание под прямой рентгеновский пучок различных органов человеческого тела.

Основные санитарные нормы при работе с ионизирующим излучением изложены в методическом пособии «Практикум по ядерной физике»

§ 7. Практическая часть.

Ознакомиться с основными принципами конструирования рентгеновских аппаратов. Изучить устройство дифрактометров и функциональное назначение его основных блоков. Усвоить правила безопасности при работе с источниками высокого напряжения и ионизирующим (рентгеновским) излучением. Изучить порядок включения и выключения дифрактометров ДРОН-2 и ДРОН-3М.

Контрольные вопросы.

1. Устройство и принцип работы рентгеновских трубок.
2. Непрерывный рентгеновский спектр излучения, связь интенсивности рентгеновского излучения с параметрами рентгеновской трубки.
3. Линейчатый спектр рентгеновского излучения, необходимые условия для возникновения характеристических линий.
4. Принципы обозначений характеристических линий рентгеновского излучения.
5. Спектр поглощения рентгеновского излучения, края поглощения.
6. Основные способы монохроматизации рентгеновского излучения.
7. Способы регистрации рентгеновского излучения. Детекторы рентгеновского излучения.

8. Блок-схема дифрактометра, назначение основных блоков дифрактометра.
9. Необходимость фокусировки рассеянного рентгеновского излучения, метод фокусировки рассеянного излучения на дифрактометрах.
10. Правила техники безопасности при работе на рентгеновских установках.

Работа № 2.

Получение, расчет и индцирование порошковых дифрактограмм (метод Дебая - Шерера).

Рассмотрим теперь экспериментальное получение и расшифровку дифракционной картины рассеяния рентгеновского излучения на примере поликристаллов кубической сингонии.

§ 1. Элементы структурной кристаллографии. Условие Вульфа-Брэгга.

Для описания кристаллов используется понятие *пространственной* или *кристаллической решетки*. Под пространственной решеткой понимается совокупность точек в трехмерном пространстве (*узлы решетки*), положения которых задаются *векторами решетки*:

$$\mathbf{t} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}, \quad (4)$$

где u, v, w – произвольные целые числа, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ – три некопланарных вектора (*базисные векторы*). Такая решетка обладает свойством *трансляционной симметрии*, то есть она переходит сама в себя при сдвигах на произвольный вектор решетки (5). Параллелепипед, построенный на базисных векторах $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ называется *элементарной ячейкой*. Базисные векторы и элементарную ячейку для одной и той же кристаллической решетки можно выбрать различными способами.

Пространственная решетка обладает, кроме трансляционной симметрии, *точечной симметрией* (поворот в пространстве, отражение в плоскости, отражение в точке). Набором элементов симметрии, описывающих все эти преобразования симметрии, определяются *кристаллографические системы (сингонии)*. Исходя из законов симметрии все виды кристаллических решеток делятся на семь *сингоний* – триклинная, моноклинная, ромбическая, тригональная (ромбоэдрическая), тетрагональная, гексагональная и кубическая. Поскольку выбор элементарных ячеек ничем не ограничен, договорились описывать каждую систему определенным набором элементарных ячеек (*решетка Бравэ*). Каждая сингония совместима с примитивной (P) ячейкой – узлы решетки расположены в вершинах элементарного параллелепипеда. Кроме того, в некоторых сингониях (моноклинная, ромбическая, тетрагональная, кубическая) для описания решетки используют кроме P -ячеек *центрированные* элементарные ячейки, позволяющие наглядно представить точечную симметрию решетки (рис. 10). В центрированных ячейках узлы решетки расположены как в

вершинах параллелепипеда, так и на пересечении диагоналей граней (базоцентрированная C , боцоцентрированные A , B и гранецентрированная F ячейки) или телесных диагоналей (объемноцентрированная I ячейка).

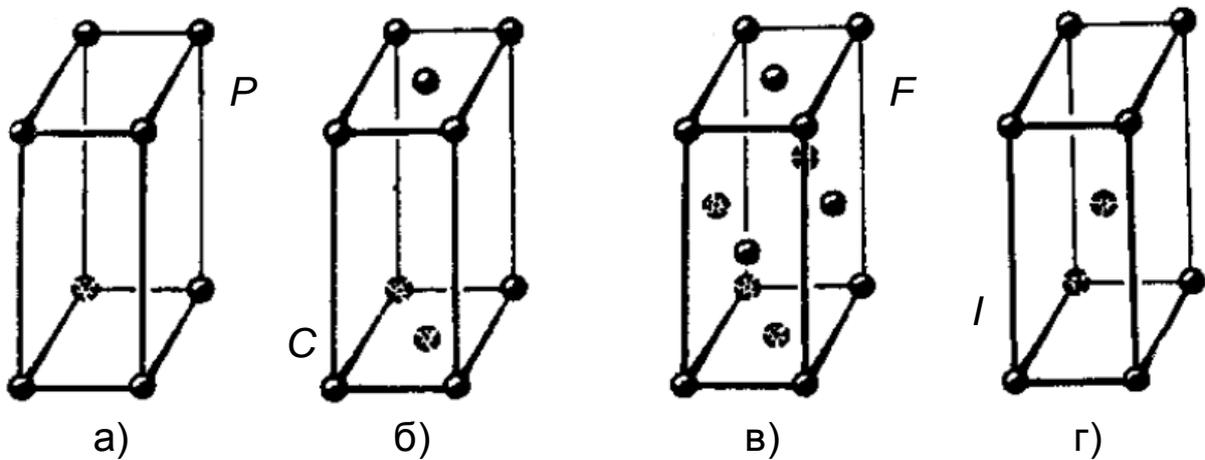


Рис. 10. Виды элементарных ячеек: а) примитивная P ; б) базоцентрированная C ; в) гранецентрированная F ; г) объемноцентрированная I .

Любую кристаллическую решетку можно представить семейством узловых плоскостей, ориентация которых однозначно задается нормальным вектором (вектор обратной решетки): $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, где h, k, l – индексы плоскости, которые являются целыми числами; $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ – базисные векторы обратной решетки.

Индексы плоскости можно определить и через прямую решетку. Пусть через узел, находящийся в начале координат, проходит плоскость. В силу основного свойства пространственной решетки (5) через другие узлы решетки также пройдут плоскости, параллельные исходной. Ограничимся объемом элементарной ячейки и рассмотрим плоскости, находящиеся на равном расстоянии друг от друга. Такое семейство плоскостей разделит каждый осевой отрезок элементарной ячейки на целое число равных частей. Три числа, указывающие, на сколько частей данное семейство плоскостей делит осевые отрезки, называют индексами плоскости (hkl). Семейство параллельных плоскостей однозначно характеризуется межплоскостным расстоянием d .

Дифракцию рентгеновского излучения можно представить как отражение от соседних плоскостей. Тогда условие наблюдения дифракционных максимумов будет выглядеть следующим образом (рис. 11):

$$2d\sin\theta = n\lambda. \quad (5)$$

Это условие называется условием Вульфа-Брэгга, и оно является основополагающим при расшифровке рентгенограмм.

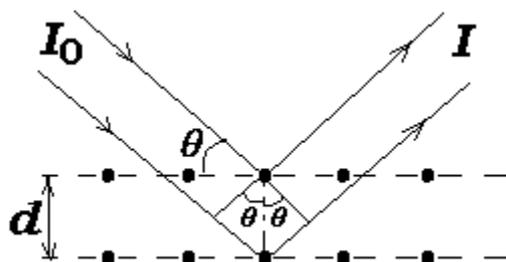


Рис. 11. К выводу формулы Вульфа-Брегга, отражение рентгеновских лучей от двух плоскостей.

§ 2. Приготовление образцов.

Для приготовления образца необходимое количество исследуемого вещества (примерно 300-1000 мг) тщательно растирается в ступке до получения мелкозернистого (размеры зерен порядка 40-150 мкм) однородного порошка. Плохо растертое вещество может дать дифрактограмму, на которой интенсивности линий будут существенно отличаться от интенсивностей для поликристаллического образца; также может произойти сдвиг максимума рефлекса, что затруднит определение параметров элементарной ячейки и увеличит экспериментальную ошибку.

Для съемки на дифрактометре порошковые образцы помещают в стандартные кюветы, которые крепятся на гониометре. Дно и стенки кюветы покрываются тонким слоем технического вазелина для обеспечения лучшего сцепления порошка с кюветой или смешивают со слабопоглощающей и слабодиффракционной связкой. Если частицы порошка равноосны и порошок не склонен к образованию текстуры (преимущественной ориентации поликристаллов вдоль какой-либо кристаллографической оси), поверхность образца можно выровнять плоским стеклом. Если частицы не равноосны, излишки порошка необходимо убирать при помощи лезвия. Поскольку текстура возникает в основном в поверхностном слое, для увеличения объема материала, участвующего в дифракции, целесообразно применять глубокие кюветы и сильнопоглощающий образец разбавить слабопоглощающей средой. В некоторых случаях возможно применение прессованных таблеток из порошка исследуемого вещества.

§ 3. Получение и первичная обработка дифрактограмм.

Поместив кювету с образцом в держатель образца на ГУРе, включают рентгеновскую установку, предварительно выбрав необходимые режимы работы рентгеновской трубки и съемки дифрактограммы.

При непрерывном движении детектора и образца дифрактограмма регистрируется на диаграммной ленте и представляет собой графическое изображение зависимости скорости счета импульсов от углового положения детектора с наложенными на нее отметками углов. Дифрактограмму характеризуют положением и интенсивностью дифракционных максимумов (*рефлексов*). Положение пика измеряют углом отражения 2θ , а интенсивность – его высотой или площадью.

А. Положение пика. Положение пиков измеряют от одного из ближайших штрихов отметчика углов, а при записи отдельных пиков – и от начального прочерка. Существуют два основных способа определения положения дифракционного пика: по максимуму и центру тяжести.

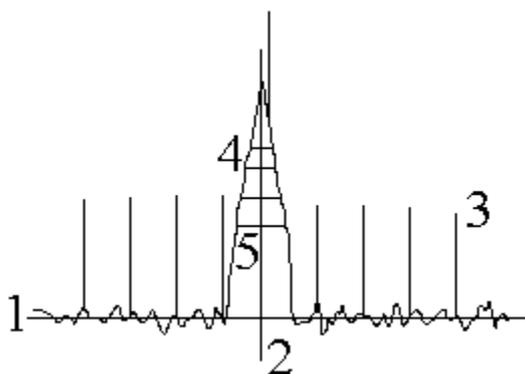


Рис. 12. Пример дифракционной линии на дифрактограмме: 1 – линия фона; 2 – положение максимума линии; 3 – метки углов 2θ (через 1° или через $0,1^\circ$); 4 – профиль дифракционной линии; 5 – отрезки, соединяющие противоположные точки профиля линии с одинаковой интенсивностью.

Для определения положения максимума используют профиль линии (рис. 12, 4). Предварительно под рефлексом проводят плавную линию фона, от которой ведут измерение (рис. 12, 1). В пределах одного пика линию фона можно считать прямой, а в большинстве случаев и горизонтальной. Затем определяют середины отрезков, соединяющих точки профиля линии с одинаковой интенсивностью, которая является разностью между интенсивностью в данной точке и интенсивностью фона (рис. 12, 5). Построение начинают с отрезков, лежащих на половине высоты максимума и заканчивают на высоте $0,9 \cdot I_{max}$. Пересечение линии, проходящей через середины отрезков, с профилем линии принимают за максимум пика (рис. 12, 2).

Положение центра тяжести линии является более надежной и точной характеристикой положения рефлекса. Его можно определить независимо от асимметрии и ширины линии. Однако вычисление его часто затрудняется перекрытием линий. В рядовых исследованиях удовлетворительные

результаты дает аппроксимация пика треугольником, центр тяжести которого находится в точке пересечения его медиан.

Точность измерения положения пика зависит, в том числе, и от режима его регистрации. При записи на скорости движения счетчика $0,5^\circ/\text{мин}$ и диаграммной ленты 1200 мм/час легко достигается точность $\Delta(2\theta) = \pm 0,02^\circ$, что в случае рефлексов с углом $2\theta > 140^\circ$ обеспечивает достаточно высокую точность определения параметров ячейки (десятитысячные доли ангстрема).

Б. Интенсивность пика. Хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие и высокие дифракционные максимумы, плохо окристаллизованный неоднородный материал – широкие и низкие. Следовательно, высота пика неточно отражает его интенсивность, и измерения по высоте рефлекса производят лишь при идентификации фаз (качественный рентгенофазовый анализ). Более строгим и точным является измерение интенсивности пиков по их площади, то есть определение интегральной интенсивности.

Условия достижения высокой точности при регистрации интенсивности можно сформулировать следующим образом:

- 1) широко расходящийся первичный пучок, который омывает большую площадь образца;
- 2) высокая и относительно широкая щель счетчика;
- 3) большие постоянные времени;
- 4) малые скорости движения счетчика.

При измерениях интенсивность самого «яркого» пика принимают за 100%, интенсивность остальных пиков оценивают в долях от него.

§ 4. Разделение рефлексов, полученных от нефльтрованного излучения.

Если при съемке дифрактограммы использовалось нефльтрованное рентгеновское излучение, включающее в себя K_α - и K_β -линии (см. раб. №1 §2), то после определения углов 2θ и $\sin\theta$ необходимо разделить линии, полученные за счет K_α -излучения от линий, полученных за счет K_β -излучения.

Исходя из условия Вульфа-Брэгга (6) для одной и той же узловой (атомной) плоскости можно записать:

$$\text{для } K_\alpha\text{-излучения} - \quad \sin\theta_\alpha = \frac{\lambda_\alpha}{2d_{hkl}}, \quad (6)$$

$$\text{для } K_\beta\text{-излучения} - \quad \sin\theta_\beta = \frac{\lambda_\beta}{2d_{hkl}}. \quad (7)$$

Из уравнений (7) и (8) следует, что (см. табл. 1)

$$\frac{\sin \theta_{\alpha}}{\sin \theta_{\beta}} = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}} \cong 1,09. \quad (8)$$

При этом интенсивности рефлексов от K_{β} -излучения должны быть слабее интенсивностей рефлексов от K_{α} -излучения примерно в 5-7 раз при отражении от одной и той же атомной плоскости. Кроме того, они должны быть расположены под меньшими углами θ , так как $\lambda_{\beta} < \lambda_{\alpha}$.

Практически разделение рефлексов проводят следующим образом. В ряду $\sin \theta$ находят значения $\sin \theta$, соответствующие наиболее интенсивным отражениям. Согласно уравнению (9) находят, каковы должны быть значения $\sin \theta_{\beta}$ для соответствующих рефлексов. Полученный ряд $\sin \theta_{\beta}$ сопоставляют с экспериментальными значениями $\sin \theta$. Если найдется линия, для которой $\sin \theta$ окажется равным, с учетом экспериментальной ошибки, значению $\sin \theta_{\beta}$, вычисленному по формуле (9), и если интенсивность этой линии окажется заметно меньшей (примерно в 4-5 раз), чем интенсивность соответствующей линии K_{α} -излучения, то это говорит о том, что эти два рефлекса получены благодаря отражению K_{α} - и K_{β} -лучей от одной и той же плоскости. Тогда дифракционный максимум, лежащий при меньшем угле θ , считается « β -рефлексом» и исключается из дальнейших расчетов. Если такого рефлекса не найдется, то значит, он не выявился на рентгенограмме вследствие слабой интенсивности.

При измерении положения дифракционных максимумов, полученных от K_{α} -излучения, возникают трудности за счет существования α_1 - α_2 -дублета. Поэтому при вычислении межплоскостных расстояний d_{hkl} по формуле Вульфа-Брегга (6) в зависимости от пределов изменения углов 2θ используют различные значения длин волн (см. «Часть IV. Справочные материалы») – $\lambda_{\alpha 1}$, $\lambda_{\alpha 2}$ и взвешенное значение λ_{α} :

$$\lambda_{\alpha} = \frac{(2\lambda_{\alpha 1} + \lambda_{\alpha 2})}{3}. \quad (9)$$

В малоугловой области ($2\theta < 40^{\circ}$) рефлексы от $\lambda_{\alpha 1}$ и $\lambda_{\alpha 2}$ сливаются настолько, что наблюдается один, практически симметричный, пик от λ_{α} . Под большими углами отражения ($2\theta \approx 40 \div 60^{\circ}$) с левой стороны пика появляется “подпорка” – компонента от $\lambda_{\alpha 2}$. Но разрешение еще недостаточно для раздельного измерения пиков от $\lambda_{\alpha 1}$ и $\lambda_{\alpha 2}$, поэтому и в этой области используют значение λ_{α} . При дальнейшем увеличении угла отражения ($2\theta \approx 60 \div 80^{\circ}$) появляется возможность измерения пиков от $\lambda_{\alpha 1}$ и $\lambda_{\alpha 2}$, а затем ($2\theta > 80^{\circ}$) – от $\lambda_{\alpha 1}$ и $\lambda_{\alpha 2}$. В последнем случае более точные результаты дает более интенсивный пик от $\lambda_{\alpha 1}$, а измерения λ_{α} теряют смысл (среди-

на между пиками от $\lambda_{\alpha 1}$ и $\lambda_{\alpha 2}$ отвечает значению $\lambda = (\lambda_{\alpha 1} + \lambda_{\alpha 2})/2$, а не принятому в таблицах межплоскостных расстояний значению $\lambda_{\alpha} = (2\lambda_{\alpha 1} + \lambda_{\alpha 2})/3$.

§ 4. Индексирование порошковых дифрактограмм кристаллов кубической сингонии.

А. Расчет межплоскостных расстояний и определение вещества.

После определения углов дифракции, интенсивности пиков и выделения рефлексов, полученных от K_{α} -излучения, по уравнению Вульфа-Брэгга (6) рассчитываются межплоскостные расстояния d . Из полученного списка межплоскостных расстояний выделяют три значения d с наибольшей интенсивностью и сравнивают с табличными данными. Найдя в таблицах вещество, у которого наиболее интенсивные линии совпадают с экспериментальными значениями, сверяют весь список межплоскостных расстояний. Если различия между табличными и экспериментальными значениями не превышают ошибки эксперимента, то задачу можно считать выполненной, а исследуемое вещество определенным.

Б. Оценка ошибки в определении межплоскостных расстояний.

Точность определения d зависит от точности нахождения угла дифракции θ ($\Delta\theta$), и при прочих равных условиях тем меньше, чем больше угол θ (более подробно этот вопрос рассмотрен в работе №5). Поэтому ошибка определения межплоскостных расстояний будет иметь различные значения в зависимости от величины угла дифракции. При стандартных измерениях можно принять, что во всем диапазоне углов $\Delta\theta \cong \pm 0,05^\circ$ и при выполнении этой работы достаточно выполнения следующих условий:

а) для $d > 1,5 \text{ \AA}$, $\Delta d \cong \pm 0,02 \text{ \AA}$;

б) для $d < 1,5 \text{ \AA}$, $\Delta d \cong \pm 0,01 \text{ \AA}$.

В. Нахождение индексов плоскости (индексирование) дифрактограмм. Во многих случаях недостаточно знать только межплоскостные расстояния в изучаемом веществе и необходимо, кроме этого, установить тип решетки и ее параметры. В общем случае установление типа и параметров решетки – дело довольно сложное и обойтись одним методом Дебая-Шеррера бывает зачастую невозможно. Однако в отдельных случаях, когда решетки принадлежат к кубической, тетрагональной или гексагональной сингониям, этот вопрос удается решить методом порошка (правда, для гексагональной и тетрагональной систем не всегда однозначно). Рассмотрим один из способов индексирования кристаллов кубической сингонии.

Связь между межплоскостным расстоянием d_{hkl} и параметрами ячейки называется *квадратичной формой*. Для кубической решетки связь между параметром решетки – a , межплоскостными расстояниями и индексами плоскостей (h, k, l) описывается следующей квадратичной формой:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (10)$$

Отсюда следует, что для определения параметров кубической решетки необходимо знать индексы плоскостей, участвовавших в рассеянии рентгеновских лучей, то есть *проиндицировать* дифрактограмму.

Исходя из условия Вульфа-Брэгга (6) и формулы (11) для каждого рефлекса на дифрактограмме можно записать:

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_1 &= \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \\ \sin^2 \theta_2 &= \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) \\ \sin^2 \theta_3 &= \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (h_3^2 + k_3^2 + l_3^2) \cdot \\ &\dots\dots\dots \\ \sin^2 \theta_m &= \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (h_m^2 + k_m^2 + l_m^2) \end{aligned} \quad (11)$$

Или, исключая $(\lambda^2/4a^2)$, имеем $\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \sin^2 \theta_3 : \dots : \sin^2 \theta_m = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) : (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) : (h_3^2 + k_3^2 + l_3^2) : \dots : (h_m^2 + k_m^2 + l_m^2)$. Но индексы h, k, l – целые числа, а раз так, то и в левой части этого равенства должно получиться отношение целых чисел. Следовательно, необходимо вычислить $\sin^2 \theta$ для всех линий и получить ряд:

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_1} : \frac{\sin^2 \theta_2}{\sin^2 \theta_1} : \frac{\sin^2 \theta_3}{\sin^2 \theta_1} : \frac{\sin^2 \theta_m}{\sin^2 \theta_1} \dots = 1 : p : q : \dots : w. \quad (12)$$

В кубической сингонии возможны три типа решеток Бравэ (рис. 10): P – примитивная, I – объемноцентрированная (ОЦК), F – гранецентрированная (ГЦК). Поэтому, в зависимости от типа решетки возможны три варианта отношения (13), (причины возникновения именно таких соотношений рассмотрены в работе № 9).

Первое соотношение возможно при отражении от всех атомных плоскостей P -решетки:

$$1 : p : q : \dots : w = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : \dots, \quad (13)$$

кроме чисел 7, 15 и некоторых других.

Второй ряд отношений возможен при отражении от атомных плоскостей I -решетки:

$$1 : p : q : \dots : w = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 : 8 : \dots, \quad (14)$$

исключая числа 14, 30 и т.д. Внимательно просмотрев такой ряд отношений, нетрудно заметить, что для чисел 7, 15 и некоторых других невозможно найти сумму квадратов трех целых чисел. Поэтому умножают числа ряда на 2, то есть получают новый ряд $2 : 4 : 6 : 8 : 10 : \dots$. Умножение на 2 равносильно предположению, что первый рефлекс на дифрактограмме получен в результате рассеяния рентгеновских лучей от атомной плоскости с индексами (0,1,1). Здесь уже любое число может быть представлено как сумма квадратов трех целых чисел.

Третий ряд отношений возможен при отражении от атомных плоскостей F -решетки:

$$1 : n : m : \dots = 1 : 1,33 : 2,66 : 3,66 : 4 : \dots \quad (15)$$

В этом ряду лишь некоторые числа являются целыми, поэтому подыскиваем им такой множитель, чтобы все числа в отношении (16) превратились бы в целые. Таким множителем является 3. Само собой разумеется, что точно целых чисел не получится, но с учетом округления этот ряд после умножения на 3 можно рассматривать как отношение $3 : 4 : 8 : 11 : 12 : \dots$. Это равносильно предположению, что первый рефлекс на дифрактограмме получен от атомной плоскости с индексами (1,1,1).

Теперь любое число в отношениях (14, 15, 16) можно представить как сумму квадратов трех целых чисел, которые и будут искомыми индексами плоскостей. Например,

$$\begin{aligned} 1 &= 0^2 + 0^2 + 1^2 \rightarrow (0,0,1); & 2 &= 0^2 + 1^2 + 1^2 \rightarrow (0,1,1); \\ 3 &= 1^2 + 1^2 + 1^2 \rightarrow (1,1,1); & 4 &= 0^2 + 0^2 + 2^2 \rightarrow (0,0,2). \end{aligned}$$

Г. Определение параметра решетки. Параметр (период, постоянная) решетки вычисляется по каждому рефлексу согласно формуле (11), затем берется среднее арифметическое a_0 , которое и считается найденным периодом решетки. Точность определения параметра решетки (Δa) можно оценить по формуле:

$$\Delta a = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(a_i - a_0)^2}{n(n-1)}}, \quad (16)$$

где n – число рефлексов, i – номер линии.

Д. Определение типа решетки Браве. В этом пункте приведем без вывода правила для определения типа решетки Браве кристаллов кубической сингонии:

1. Если сумма индексов каждой отдельно взятой плоскости число четное, то есть $h + k + l = 2n$, то решетка объемноцентрированная (*I*-решетка).
2. Если индексы каждой отдельно взятой плоскости представляют собой числа с одинаковой четностью (ноль – четное число), то решетка гранецентрированная (*F*-решетка).
3. Неподчинение двум первым правилам означает, что решетка примитивная.

В рентгеноструктурном анализе эти правила, сформулированные для кристаллических решеток всех типов, называют *правилами погасания*. Более подробный анализ причин возникновения правил погасания приведен в работе №9.

§ 5. Практическая часть.

Получить от преподавателя или инженера вещество неизвестного состава. Тщательно растереть исследуемый порошок в ступке; приготовить образец; снять дифрактограмму и расшифровать ее; разделить рефлексы, полученные от K_{α} - и K_{β} - излучений; определить вещество, используя таблицы межплоскостных расстояний (см. «Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть IV. Справочные материалы»); найти индексы плоскостей, тип решетки Браве и рассчитать параметр элементарной ячейки кристалла.

Для облегчения расчетов рекомендуется заносить исходные данные, результаты расчетов в таблицу единой формы, и заполнять ее последовательно по столбцам (табл. 1).

Таблица 1.

№ п/п	Отн. инт. I , (%)	θ , °	$\sin \theta$	$\alpha(\beta)$	d_{hkl} , Å	Табл. знач. d_{hkl} , Å	Табл. знач. I , (%)	$\sin^2 \theta$	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$	h, k, l	a , Å
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Контрольные вопросы.

1. Пространственная решетка, кристаллографические сингонии, элементарная ячейка и ее виды.
2. Кристаллографические индексы плоскостей, межплоскостное расстояние.

3. Условие дифракции рентгеновских лучей.
4. Методы приготовления образцов для дифрактометрических исследований.
5. Способы определения угла дифракции.
6. Способы определения интенсивности дифракционных максимумов.
7. Разделение рефлексов, полученных от K_{α} - и K_{β} -излучения.
8. Связь между параметрами ячейки и межплоскостным расстоянием в зависимости от сингонии – квадратичные формы.
9. Методика индирования дифрактограмм поликристаллов кубической сингонии.
10. Правила определения типа решетки Браве кристаллов кубической сингонии.

Работа № 3.

Качественный рентгенофазовый анализ.

Фазовым анализом называется установление наличия фаз в исследуемом образце, их идентификация (качественный анализ) и определение относительного содержания фаз (количественный анализ).

В отличие от рентгеноспектрального анализа (см. Предисловие), который позволяет определить элементный состав образца, по порошковым рентгенограммам можно установить, из каких химических соединений состоит образец. Более того, одно и то же соединение может быть в различных кристаллических модификациях, что также устанавливается по дифрактограммам.

Определение фазового состава образца является, пожалуй, наиболее распространенной задачей рентгеноструктурного анализа. Каждая фаза (химическое соединение или его модификация) имеет свою кристаллическую решетку, а значит, характеризуется и определенным набором межплоскостных расстояний. Поэтому для решения вопроса о том, какая фаза присутствует в пробе, нет необходимости в определении ее кристаллической структуры, а достаточно, рассчитать дифрактограмму, снятую по методу поликристалла (порошка) и сравнить полученный ряд межплоскостных расстояний с табличными значениями.

§ 1. Чувствительность качественного фазового анализа.

Важным вопросом является чувствительность качественного фазового анализа, то есть минимальное количество фазы, которое можно определить в многофазных композициях.

От каждого химического соединения на рентгенограмме возникает свой набор линий. Измеренные относительные интенсивности линий и определенные по рентгенограмме межплоскостные расстояния называются *рентгеновской характеристикой вещества*. Самые сильные линии данного вещества называют *реперными*. Они исчезают на дифрактограмме последними, если содержание данной фазы в образце уменьшается. По реперным линиям и выявляют обычно фазы. Минимальное количество вещества, при котором еще заметны реперные линии, определяет *чувствительность фазового анализа*.

Очевидно, что чувствительность зависит от интенсивности интерференционных линий, которые дает на рентгенограмме исследуемое вещество. Как известно (см. раб. № 11), интенсивность линий для порошкового образца определяется произведением:

$$I_{hkl} = A(\theta, \mu)n^2\lambda^3L(\theta)P(\theta)F^2(hkl)\exp(-2M)p, \quad (17)$$

где $A(\theta, \mu)$ – множитель поглощения, зависящий от угла рассеяния θ и линейного коэффициента поглощения μ (см. раб. №1 §2); n – число элементарных ячеек в единице объема; $L(\theta)$ – множитель Лоренца; $P(\theta)$ – множитель Томсона или поляризационный множитель; $F^2(hkl)$ – структурный множитель; $\exp(-2M)$ – температурный множитель; p – фактор повторяемости.

Как видно из формулы (18), интенсивность, а значит и чувствительность, зависит от многих факторов:

а) Она зависит от соотношения коэффициентов поглощения μ определяемой фазы и всей смеси. Фаза с большим μ (состоящая из тяжелых элементов с большой рассеивающей способностью) в смеси со слабопоглощающими фазами выявляется при малом ее содержании. Наоборот, фазу с малым коэффициентом поглощения (состоящую из легких атомов) в смеси с сильнопоглощающими фазами можно выявить только при значительном ее содержании.

б) Так как значения множителя повторяемости p определяются симметрией решетки, то чем выше симметрия решетки, тем при меньшем содержании фаза может быть выявлена в образце. Для кубических решеток множитель повторяемости имеет наибольшие значения, поэтому фазы с такой решеткой, при прочих равных условиях, дают наиболее интенсивные линии.

в) При сравнении чувствительности рентгенофазового анализа для двух фаз, принадлежащих одной кристаллической системе (сингонии), следует учитывать значения структурного фактора $F^2(hkl)$. Например, для кристаллов кубической сингонии в случае ОЦК решетки (I -решетки) $F^2(hkl) \approx 4f^2$ (f – атомный множитель рассеяния), а для ГЦК решетки (F -решетки) $F^2(hkl) \approx 16f^2$. Следовательно, одно и то же вещество, имеющее ОЦК и ГЦК модификации, выявляется в случае ГЦК структуры при содержании в четыре раза меньшем, чем в случае ОЦК решетки.

г) Соотношение интенсивностей рефлексов разных фаз зависит также от длины волны рентгеновского излучения λ , которая использовалась при съемке рентгенограммы. Из условия Вульфа-Брэгга (6) следует, что угол дифракции θ зависит от λ . А от угла θ зависят множители Лоренца $L(\theta)$ и Томсона $P(\theta)$. Например, если реперная линия одной фазы обнаруживается при $\theta \approx 30^\circ$, а реперная линия другой фазы находится в районе $\theta \approx 45^\circ$, то при прочих равных условиях отношение их интенсивностей $I_{30^\circ}/I_{45^\circ} \approx 2$.

д) Чувствительность метода также зависит от наличия структурных искажений и дефектов в кристаллическом веществе, а также и от величины кристаллитов. Все эти факторы могут вызывать уширение интерференци-

онных линий и, следовательно, снижать чувствительность метода, так как размытые линии выявить сложнее, чем резкие.

Учет перечисленных факторов, влияющих на интенсивность рефлексов, с целью повышения чувствительности фазового анализа и, следовательно, его достоверности, весьма сложная задача. Например, для определения фазового состава образца при съемке дифрактограмм на аппаратах типа ДРОН необходимо подобрать такие условия, которые позволили бы обнаружить линии с малой интенсивностью, то есть обеспечить максимальную чувствительность метода (для этого необходимо использовать широкие щели, большие постоянные времени и малую скорость движения счетчика) и одновременно достаточную точность в определении межплоскостных расстояний (для решения этой задачи лучше использовать узкие щели и малые постоянные времени). Кроме того, на производстве зачастую фазовый анализ должен быть экспрессным, то есть скорость съемки и, следовательно, скорость движения счетчика должна быть достаточно большой. Как видно, эти требования являются взаимно противоречивыми, поэтому при проведении фазового анализа нужно подбирать оптимальные условия съемки.

Чувствительность фазового анализа также зависит и от уровня фона. Уровень фона может быть снижен улучшением техники рентгеновской съемки. Например, применение монохроматоров существенно снижает общий фон на рентгенограммах, благодаря чему удается выявлять очень слабые линии. Однако использование монохроматоров приводит к значительному возрастанию времени экспозиции. Уровень фона на дифрактограмме можно также уменьшить оптимальным подбором напряжения на рентгеновской трубке. Так, для трубки с медным анодом ($\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение) оптимальное напряжение составляет 25-30 кВ, а для хромового анода ($\text{Cr } K_{\alpha}$ -излучение) – 20-25 кВ.

Чувствительность рентгенофазового анализа, безусловно, зависит и от качества приготовления образца. Если это возможно, перед съемкой целесообразно проводить химическую очистку анализируемых порошков от загрязнения. Иногда при подготовке образцов используют магнитную сепарацию или разделение по фракциям в тяжелой жидкости, а также просеивание. При съемке шлифов из сталей и сплавов химическое или электрохимическое травление позволяет обогатить поверхность образца карбидами или интерметаллидами, так как при соответствующем подборе травителя растворяется матрица, а частицы определяемых фаз остаются. При съемке крупнокристаллических или текстурированных образцов последние необходимо вращать, так как это увеличивает вероятность отражения от различных кристаллитов исследуемых фаз.

§ 2. Методика качественного фазового анализа.

Как уже говорилось выше, задачей качественного рентгенофазового анализа является определение соединений входящих в исследуемый образец. Идентификация вещества основана на сравнении дифрактограммы исследуемого вещества с рентгенограммами целого ряда изученных веществ. Для проведения подобного исследования необходимо иметь банк данных рентгенограмм ранее изученных соединений. Базы данных могут быть представлены в форме различных справочников или картотек, в компьютерном виде. Из всех видов справочных данных, пожалуй, наибольшую известность и популярность имеет *картотека ASTM* (American Society for Testing Materials), которая содержит несколько десятков тысяч карточек. Картотека ASTM имеет указатель, в котором каждое вещество характеризуется тремя наиболее интенсивными линиями, из которых линия с межплоскостным расстоянием d_1 – наиболее интенсивная линия, d_2 – вторая по интенсивности, d_3 – третья по интенсивности линия. Карточки в картотеке расположены по группам, характеризующимся определенным интервалом межплоскостных расстояний. Внутри каждой группы, например, группы с $d_1 = 2,29 \div 2,25 \text{ \AA}$, карточки располагаются по подгруппам с уменьшающимся значением d_2 . Когда несколько веществ внутри данной группы имеют одно и то же значение d_2 , то карточки располагаются по убывающим значениям d_3 (см. «Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть IV.»).

Качественный фазовый анализ по трем реперным линиям проводится, как правило, следующим образом. Из дифрактограммы определяют межплоскостные расстояния и помещают их в таблицу в порядке убывания. Измеряют интенсивности рефлексов и выражают в процентах по отношению к наиболее сильному, которому приписывают 100%. Далее проводят поиск веществ, имеющих тот же набор d и относительных интенсивностей I .

Рассмотрим процедуру определения фазы на конкретном примере. Пусть на рентгенограмме имеются три наиболее интенсивные линии: $d_1 = 2,93 \text{ \AA}$; $d_2 = 2,52 \text{ \AA}$; $d_3 = 2,32 \text{ \AA}$. Рассматриваем основную группу $d_1 = 2,95 \div 2,90 \text{ \AA}$. В группе с $d_2 = 2,55 \div 2,50 \text{ \AA}$ невозможно найти линии, согласующиеся с данным значением d_2 . То же имеем для группы с $d_3 = 2,35 \div 2,30 \text{ \AA}$, которая не согласуется со второй линией. В этом случае используют другие линии рентгенограммы, например $d_4 = 3,28 \text{ \AA}$. В подгруппе с $d = 3,30 \div 3,20 \text{ \AA}$ некое соединение имеет третью линию с $d = 1,75 \text{ \AA}$. Такая линия имеется на рентгенограмме исследуемого образца. По найденным трем реперным линиям делается предположение о присутствии в образце некоторого соединения. В дальнейшем производится

сравнение полной рентгенограммы этого соединения с рентгенограммой образца. На основании совпадения, или несовпадения, d и I для некоторых рефлексов полученной дифрактограммы с $d_{табл}$ и $I_{табл}$ рентгенограммы предполагаемого соединения делается вывод о наличии или отсутствии данного вещества в образце. Аналогично проводится поиск других фаз в исследуемом образце.

При проведении анализа по банку данных следует учитывать, что в них часто приводятся данные, полученные на молибденовом излучении (см. «Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть IV. Справочные материалы»). Поэтому, если рентгенограмма того же вещества получена на другом, более мягком излучении, то интерференционные линии сместятся в сторону больших брэгговских углов и для них угловые множители интенсивности будут иметь другие значения (см. §1 этой работы). Следовательно, может появиться несоответствие между интенсивностями, приведенными в базе данных и измеренными по рентгенограмме.

Кроме указателя по трем наиболее интенсивным линиям в картотеке ASTM используется также *указатель Финка*. Указатель Финка представляет собой книгу, в которой даны значения межплоскостных расстояний меньших $9,99 \text{ \AA}$, для восьми наиболее интенсивных линий веществ, содержащихся в картотеке. Каждые восемь значений d записаны в восьми различных местах указателя. В первой записи величины d расположены в порядке убывания. В других записях они приводятся в порядке циклической перестановки. Как и в предыдущем указателе, эти совокупности значений d разбиты на группы и подгруппы. Идентификацию вещества ведут по наибольшему d рентгенограммы, по которой находят *группу Финка*. В этой группе производят систематический поиск, аналогичный вышеописанному методу, используя каждое из значений d (в порядке их убывания) в качестве второй линии. В случае неудачи за наибольшее значение принимают другое d и операцию повторяют до полной идентификации вещества.

В последние годы активно развиваются компьютерные базы данных. Наиболее известна международная база данных, содержащая кристаллографические, структурные и рентгенодифракционные характеристики соединений. Она разбита на группы – CRYSTMET (металлы и сплавы, ~70 000 структур), ICSD (неорганические соединения и минералы, ~60 000 структур), CSD (органические и металлоорганические соединения, >260 000 структур), PDB (белки, > 17 000 структур), NDB (нуклеиновые кислоты, ~1500 структур), MINCRYST (минералы, > 6 000 структур). Структурные типы неорганических соединений (> 40 000) представлены в базе TYPIC, а стандартные дифрактограммы поликристаллических соединений (> 280 000 фаз) приведены в базе данных ICDD.

Следует иметь в виду, что сравнение табличных и экспериментальных значений межплоскостных расстояний должно производиться с учетом ошибки измерения. При выполнении данной работы погрешность определения межплоскостных расстояний можно считать следующей (табл. 2).

Таблица 2.

$d, \text{Å}$	$5 \div 3$	$3 \div 2$	$2 \div 1,5$	$1,5 \div 1$
$\Delta d, \text{Å}$	$0,04 \div 0,015$	$0,015 \div 0,006$	$0,006 \div 0,003$	$0,003 \div 0,001$

В некоторых случаях рентгенофазовый анализ удобнее проводить используя не картотеки, а графики (*штрих-диаграммы*). Абсциссой на этих штрих-диаграммах является значение d или, если используется только одно излучение, угол θ . Ординатой – относительная интенсивность линий I . При проведении качественного фазового анализа, рентгенограмму исследуемого образца также изображают в виде аналогичной штрих-диаграммы. Затем график исследуемого вещества накладывают на графики эталонных веществ. При совмещении линий обращают внимание на то, что соотношение интенсивностей линий для данной фазы должно сохраняться (если использовалось одно и то же излучение), даже если она находится в смеси. Если обнаружено совпадение сильной линии графика образца с сильной линией графика эталона, то такое же совпадение должно быть и для остальных линий образца. Если же слабая линия штрих-диаграммы образца совпадает с сильной линией эталона, то это означает низкое содержание данной фазы в образце и некоторые ее более слабые линии могут вообще не присутствовать на рентгенограмме. Возможен случай наложения линий двух различных фаз, при этом на дифрактограмме исследуемого образца такая линия будет более сильной, чем на рентгенограмме эталонного вещества.

Необходимо отметить, что для повышения качества рентгенофазового анализа, то есть для увеличения достоверности и однозначности, нужно использовать дополнительную информацию о составе исследуемого образца, полученную другими физическими и химическими методами анализа (например, химический и спектральный анализы). Это объясняется, в частности, тем, что разные химические соединения могут давать практически одинаковые дифрактограммы (например, фтористый литий и алюминий).

§ 3. Практическая часть.

Приготовить смесь из двух неизвестных порошков, взятых примерно в одинаковых пропорциях, тщательно ее перемешать, из этой смеси приго-

товить образец для съемки на дифрактометре, получить дифрактограмму. Используя таблицы, приведенные в методическом пособии «Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть III.» и один из вышеописанных способов идентификации соединений, найти два набора межплоскостных расстояний, определить вещества, из которых была приготовлена смесь.

Результаты представить в виде таблицы (табл. 3) и штрих-диаграммы.

Таблица 3.

№ линии	$\theta, ^\circ$	$\sin \theta$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I_{\text{эксп}}, \%$	Вещ. А, $d_{\text{табл}}, \text{Å}$	Вещ. А, $I_{\text{табл}}, \%$	Вещ. В, $d_{\text{табл}}, \text{Å}$	Вещ. В, $I_{\text{табл}}, \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Контрольные вопросы.

1. Понятие фазы вещества. Задачи, решаемые методом фазового анализа.
2. Рентгеновская характеристика вещества, реперные линии.
3. Метод качественного фазового анализа.
4. Чувствительность качественного фазового анализа.
5. Факторы, влияющие на чувствительность фазового анализа.
6. Методы проведения качественного фазового анализа.

Работа № 4. Количественный рентгенофазовый анализ.

Методы количественного фазового анализа основаны на том факте, что каждое вещество дает определенный набор интерференционных линий (дифракционных максимумов), который не зависит от других веществ, присутствующих в образце. Соотношение интенсивностей линий для данной фазы не меняется, хотя интенсивность каждой линии пропорциональна содержанию фазы в веществе (без учета поглощения рентгеновского излучения в образце). Поэтому, определяя интенсивности линий исследуемых фаз и сравнивая их между собой или с интенсивностями линий эталонного образца, можно определить содержание нужной фазы.

§ 1. Учет поглощения в плоском образце.

При количественном фазовом анализе необходимо учитывать, что интенсивность линий данной фазы зависит от среднего коэффициента поглощения рентгеновских лучей в образце. Таким образом, при проведении количественного анализа нужно либо найти эту зависимость и определить коэффициент поглощения образца, либо устранить влияние фактора поглощения.

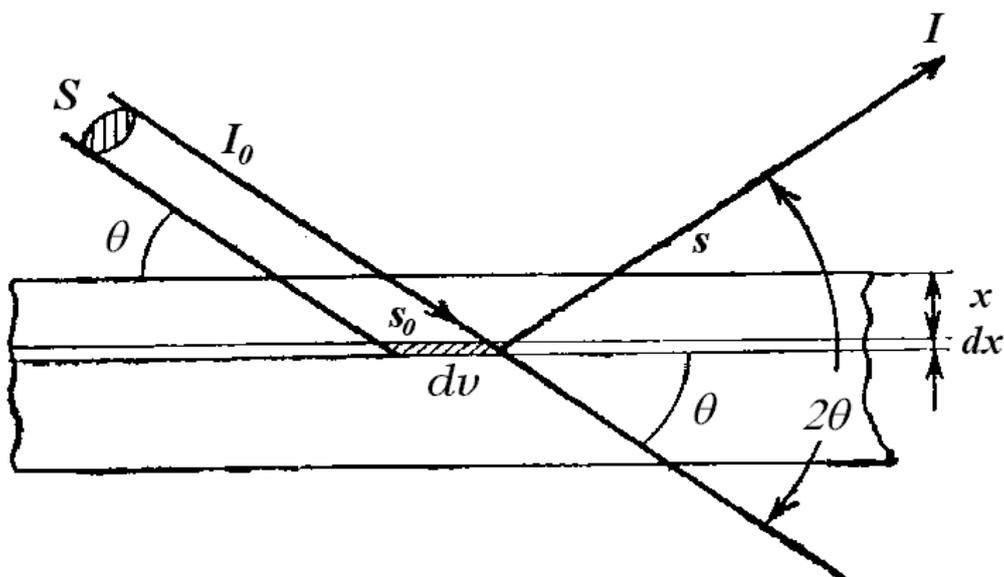


Рис. 13. К выводу зависимости интенсивности рассеянного излучения от коэффициента поглощения.

Рассмотрим зависимость интенсивности линий от коэффициента поглощения в случае плоского образца и симметричной съемки (фокусировка по Брэггу-Брентано (см. раб. № 1 § 5). Пусть первичный пучок сечением S падает на плоский образец под углом дифракции θ , дифрагированное излучение выходит из образца под тем же углом θ (рис. 13).

Облученный элемент объема dv в слое между x и $x+dx$ составит для массивного образца:

$$dv = S dx / \sin \theta. \quad (18)$$

Если образец приготовлен прессованием частичек порошка, то его плотность ρ' будет меньше плотности ρ массивного образца. В этом случае эффективный просвечиваемый объем может быть определен по формуле:

$$dv' = (S dx / \sin \theta) (\rho' / \rho). \quad (19)$$

Будем считать, что элемент объема dv' достаточно мал для заметного поглощения в нем рентгеновских лучей, но достаточно велик, чтобы обладать средними характеристиками образца. Тогда интенсивность отраженного пучка равна (см. формулы (4) и (18)):

$$I = I_0 \cdot Q \int_{v'} \exp[-\mu'(s_1 + s_2)] dv' = I_0 \cdot Q \int_0^d \frac{S}{\sin \theta} \left(\frac{\rho'}{\rho} \right) \exp\left[-\mu' \frac{2x}{\sin \theta}\right] dx \quad (20)$$

где $Q = P(\theta) \cdot L(\theta) \cdot F^2(hkl) \cdot \exp(-2M) \cdot p$ – интегральная отражательная способность плоскости (hkl) ; μ' – линейный коэффициент ослабления порошкового образца; I_0 – интенсивность первичного пучка.

После интегрирования выражения (21) получим:

$$I = \frac{I_0 Q S}{2\mu'} \left(\frac{\rho'}{\rho} \right) \cdot \left(1 - \exp\left[-\frac{2\mu' d}{\sin \theta}\right] \right). \quad (21)$$

Так как массовые коэффициенты порошкового и массивного образца равны μ'/ρ' и μ/ρ , соответственно, то $\mu' = \mu(\rho'/\rho)$ и поэтому

$$I = \frac{I_0 Q S}{2\mu} \cdot \left(1 - \exp\left[-\frac{2\mu' d}{\sin \theta}\right] \right). \quad (22)$$

Если образец достаточно толст, то можно принять $d \rightarrow \infty$, тогда

$$I = \frac{I_0 Q S}{2\mu}. \quad (23)$$

В случае образца, состоящего из нескольких фаз, необходимо учитывать объемную долю данной фазы:

$$f_i = v_i / \sum_i v_i.$$

Интенсивность дифракционной линии от i -ой фазы определяется соотношением:

$$I_i = \frac{I_0 Q_i S}{2\mu} f_i. \quad (24)$$

Найдем теперь соотношение между интенсивностью рефлекса и массовым содержанием фазы в образце. Пусть W_i , ρ_i , v_i – масса, плотность и объем i -ой фазы, соответственно, а V и W – объем и масса образца, то есть $W = \sum_i W_i$, $V = \sum_i v_i$. Массовая доля i -ой фазы $x_i = W_i/W$. Выразим объемную долю через массовую долю:

$$f_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i} = \frac{W_i/\rho_i}{\sum_i W_i/\rho_i} = \frac{x_i/\rho_i}{\sum_i x_i/\rho_i}. \quad (25)$$

Определим коэффициент ослабления смеси:

$$\mu = \sum_i \mu_i f_i = \frac{\sum_i \mu_i (x_i/\rho_i)}{\sum_i x_i/\rho_i} = \frac{\sum_i \mu_i^* x_i}{\sum_i x_i/\rho_i}, \quad (26)$$

где $\mu_i^* = \mu_i/\rho_i$ – массовый коэффициент ослабления i -ой фазы. Подставляя (26) и (27) в (25) получим:

$$I_i = k_i \frac{x_i/\rho_i}{\sum_i \mu_i^* x_i}, \quad (27)$$

где $k_i = I_0 Q_i S / 2$.

Рассмотрим смесь из n фаз как состоящую из двух компонентов: 1) анализируемой фазы 1 с массовым содержанием x_1 ; 2) суммы остальных фаз, так называемой матрицы M . Тогда массовая доля i -ой фазы в матрице равна:

$$(x_i)_M = \frac{W_i}{W_M} = \frac{W x_i}{W(1-x_1)} = \frac{x_i}{1-x_1}. \quad (28)$$

Массовый коэффициент ослабления матрицы равен:

$$\mu_M^* = \mu_2^* (x_2)_M + \mu_3^* (x_3)_M + \dots = \sum_2^n \frac{\mu_i^* x_i}{1-x_1}. \quad (29)$$

Таким образом, для анализируемой фазы 1 выражение (28), с учетом (30), запишется следующим образом:

$$I_1 = \frac{k_1 x_1}{\rho_1 \left[x_1 (\mu_1^* - \mu_M^*) + \mu_M^* \right]}. \quad (30)$$

Перепишем выражение (31) для случая смеси, состоящей из двух фаз:

$$I_1 = \frac{k_1 x_1}{\rho_1 [x_1 (\mu_1^* - \mu_2^*) + \mu_2^*]} \quad (31)$$

Для чистой фазы 1 интенсивность линий равна:

$$(I_1)_0 = \frac{k_1}{\rho_1 \mu_1^*} \quad (32)$$

Делением (32) на (33) получим относительную интенсивность линий фазы 1:

$$\frac{I_1}{(I_1)_0} = \frac{x_1 \mu_1^*}{x_1 (\mu_1^* - \mu_2^*) + \mu_2^*} \quad (33)$$

Как видно из (34), зависимость относительной интенсивности линий фазы 1 от x_1 и ее ход определяются соотношением между коэффициентами поглощения μ_1^* и μ_2^* . Возможны три случая: а) $\mu_1^* = \mu_2^*$; б) $\mu_1^* > \mu_2^*$; в) $\mu_1^* < \mu_2^*$.

Графики зависимости относительной интенсивности $I_1/(I_1)_0$ от массовой доли x_1 компонента 1 для трех вышеуказанных вариантов приведены на рис. 14.

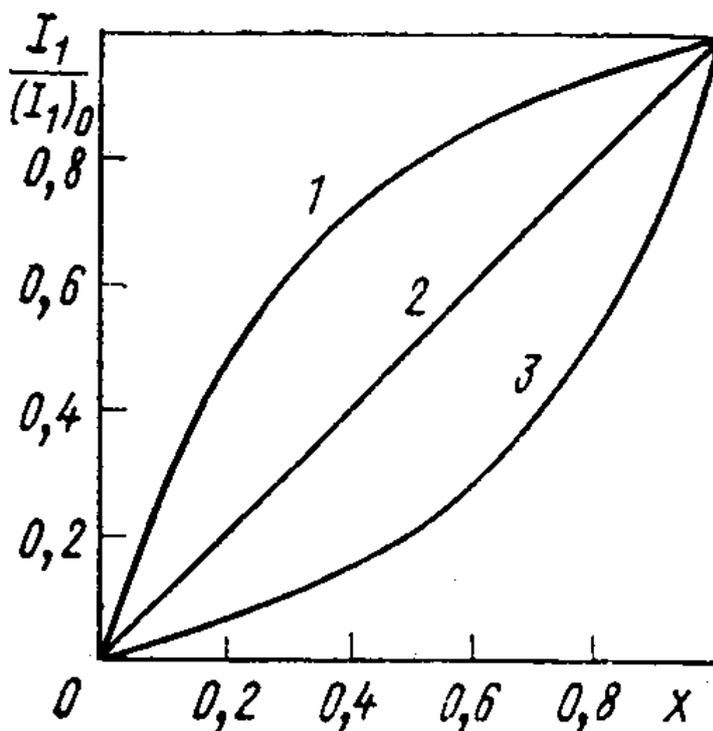


Рис. 14. Зависимость относительной интенсивности линий анализируемой фазы $I_1/(I_1)_0$ от ее содержания (массовой доли x_1): 1) $\mu_1^* > \mu_2^*$; 2) $\mu_1^* = \mu_2^*$; 3) $\mu_1^* < \mu_2^*$.

§ 2. Методы количественного фазового анализа.

Все разработанные методы количественного фазового анализа основаны либо на устранении, либо на учете причин, вызывающих отклонение от пропорциональности между концентрацией фазы и интенсивностью дифракционной линии, по которой определяется содержание фазы.

Следует также учитывать, что абсолютное большинство методов количественного фазового анализа применимо, в основном, для двухфазных систем, так как уже при анализе трехфазной смеси резко усложняется зависимость интенсивности линий анализируемой фазы от ее массового содержания (сравните выражения (28) – (34)), и, следовательно, достоверность полученных результатов становится малой.

Рассмотрим некоторые методы количественного фазового анализа:

А. Метод гомологических пар. Этот метод не требует применения эталонного образца и может быть использован для исследования двухфазных систем при условии, что коэффициент поглощения определяемой фазы заметно не отличается от коэффициента поглощения смеси, то есть $\approx \mu_M^*$. Это условие может осуществляться в некоторых сплавах и сталях. Метод гомологических пар может быть применен также к анализу трехфазной смеси, если содержание третьей фазы меньше 5%.

Рассмотрим принцип, положенный в основу метода. Если $\mu_1^* \approx \mu_M^*$, то интенсивность интерференционной линии можно представить (см. (24) – (33)):

$$I_1 = k_1 \cdot x_1 \cdot Q_1, \quad (34)$$

где k_1 – коэффициент пропорциональности, зависящий от условий получения рентгенограммы; x_1 – массовая доля фазы; Q_1 – отражательная способность кристаллической плоскости (hkl). Если какая-либо пара линий фаз 1 и 2 имеет одинаковую интенсивность, то есть $I_1 = I_2$, то поскольку обе линии находились на одной рентгенограмме, и, следовательно, получались в одинаковых условиях, можно считать $k_1 = k_2$. Тогда из (35) следует, что $x_1 \cdot Q_1 = x_2 \cdot Q_2$, где x_1 и x_2 – массовое содержание фаз 1 и 2, соответственно, а Q_1 и Q_2 – отражательные способности соответствующих плоскостей. Учитывая, что $x_1 + x_2 = 1$, получаем

$$x_1 = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}. \quad (35)$$

Интегральную отражательную способность $Q(hkl)$ можно вычислить или определить экспериментально из рентгенограмм смесей с известным содержанием фаз и составить таблицы *гомологических пар*. Таким образом, количественный анализ сводится к отысканию пары линий, имеющих равную интенсивность и принадлежащих разным фазам. Зная индексы

этих рефлексов, по таблице гомологических пар определяют содержание анализируемой фазы.

Погрешность фазового анализа проводимого методом гомологических пар может составлять от 5 до 30%.

Б. Метод внутреннего стандарта (метод подмешивания). Этот метод можно использовать для количественного анализа двух- и многофазных смесей. Суть этого метода заключается в том, что в исследуемый порошкообразный образец подмешивают определенное количество x_s эталонного вещества (10-20%), с дифракционными линиями которого сравнивают линии исследуемой фазы.

Необходимо, чтобы эталонное вещество удовлетворяло следующим условиям: а) линии эталона не должны совпадать с сильными линиями исследуемой фазы; б) массовый коэффициент поглощения для эталонного вещества μ_s должен быть близок к коэффициенту поглощения анализируемого образца μ_a ; в) размер кристаллитов должен составлять 5-25 мкм.

Эталонное вещество тщательно перемешивают с порошком образца. В лабораториях с соответствующим оборудованием перемешивание осуществляют с помощью механической мешалки, затем помещают в нейтральную для образца жидкость, где он находится во время перемешивания во взвешенном состоянии. По окончании перемешивания, которое может длиться свыше десяти часов, жидкость удаляется испарением.

Поскольку в ряде случаев вместо эталонного вещества к образцу подмешивают известное количество исследуемой фазы, метод внутреннего стандарта разделяют на два варианта – метод подмешивания эталонного вещества и метод подмешивания анализируемой фазы.

Б1. Метод подмешивания эталонного вещества. На дифрактограмме, полученной после подмешивания эталонного вещества с массовой долей x_s , интенсивность интерференционной линии анализируемой фазы может быть представлена, согласно (25) и (28), следующим выражением:

$$I_a = \frac{k_1 f'_1}{\mu}, \quad (36)$$

а интенсивность линии эталонного вещества – выражением:

$$I_s = \frac{k_2 f_s}{\mu}, \quad (37)$$

где f'_a и f_s – объемные доли анализируемой фазы и эталонного вещества, соответственно. Разделив (37) на (38), получим

$$\frac{I_a}{I_s} = \frac{k_1 f'_a}{k_2 f_s}. \quad (38)$$

С учетом (26) найдем, что

$$\frac{f'_a}{f'_s} = \frac{x'_a \rho_s}{x_s \rho_a}. \quad (39)$$

Подставив (40) в (39) получим:

$$\frac{I_a}{I_s} = C x'_a, \quad (40)$$

где $C = \frac{k_1 \rho_s}{k_2 \rho_a x_s}$, при условии, что f'_s имеет постоянное значение (эталонное вещество подмешивается в определенном массовом соотношении). Зависимость между массовыми долями анализируемой фазы a в первоначальном образце x_a и в образце с подмешанным эталонным веществом x'_a может быть представлена

$$x'_a = x_a (1 - x_s). \quad (41)$$

Следовательно, отношение I_a/I_s представляет собой линейную функцию от x_a . Измеряя отношение I_a/I_s для ряда смесей с известным содержанием анализируемой фазы, строят градуировочную характеристику. Для сравнения интенсивностей выбирают определенную пару линий с индексами $(h_1 k_1 l_1)$ исследуемой фазы и $(h_2 k_2 l_2)$ эталонного вещества. Определив отношение интенсивностей I_a/I_s , по градуировочному графику находят отношение x_a/x_s , а так как x_s – известная и постоянная величина, то x_a определить нетрудно.

Анализ двухфазных смесей можно проводить без эталонного вещества, пользуясь соотношением

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{x_1}{1 - x_1}. \quad (42)$$

Значение k_1/k_2 определяют по рентгенограмме смеси с известным содержанием анализируемой фазы.

Недостатком метода внутреннего стандарта является то, что добавление эталонного вещества приводит к разбавлению определяемых фаз, а следовательно, к снижению чувствительности и точности определения фаз с малым содержанием. Погрешность определения анализируемой фазы этим методом составляет от 2 до 10%.

Б2. Метод подмешивания анализируемой фазы. Иногда подмешивание эталонного вещества нежелательно или невозможно. Тогда к исследуемому образцу можно подмешивать известное количество анализируемой фазы. При проведении анализа сравнивают интенсивность одной из линий анализируемой фазы I_a с интенсивностью линии другой фазы I_l . Отношение интенсивностей линий до добавления анализируемой фазы равно

$$\frac{I_a}{I_l} = \frac{kx_a}{x_l}, \quad (43)$$

где x_a и x_l – массовые доли фаз a и l . После добавления анализируемой фазы отношение интенсивностей указанных линий изменится:

$$\left(\frac{I_a}{I_l}\right)' = \frac{k(x_a + y_a)}{x_l}, \quad (44)$$

где y_a – массовая доля подмешанной анализируемой фазы. Отношение интенсивностей (45) и (44) равно

$$\left(\frac{I_a}{I_l}\right)' : \left(\frac{I_a}{I_l}\right) = 1 + \frac{y_a}{x_a}. \quad (45)$$

Зная y_a и измерив отношения интенсивностей линий до и после добавления анализируемой фазы, можно определить искомую величину x_a .

Возможны графический и аналитический варианты метода подмешивания анализируемой фазы.

а) *Графический вариант метода подмешивания анализируемой фазы.* Так как отношение I_a/I_l линейно зависит от y_a , то добавив известные количества исследуемой фазы $(y_a)_1$ и $(y_a)_2$ и измерив соответствующие отношения интенсивностей $(I_a/I_l)'_1$ и $(I_a/I_l)'_2$, а также I_a/I_l для образца без добавок, по трем точкам проводят прямую зависимости $(I_a/I_l)'$ от y_a , наклон которой равен k/x_l , а пересечение с осью абсцисс отвечает определяемой величине x_a .

б) *Аналитический вариант метода подмешивания анализируемой фазы.* Он упрощает эксперимент и повышает экспрессность анализа. Если до добавления интенсивность линии анализируемой фазы определялась формулой (31), то после добавления выражение (31) принимает вид

$$I' = \frac{k'(x_a + y_a)}{\rho_a \left[(x_a + y_a)(\mu_a^* - \mu_M^*) + \mu_M^*(1 + y_a) \right]}. \quad (46)$$

Решая систему уравнений (31) и (47) относительно двух неизвестных x_a и μ_M' , получаем

$$x_a = \frac{y_a \left[(k'/I') - \mu_a \rho_a \right]}{\left[(k/I) - (k'/I') \right]}. \quad (47)$$

Так как для чистой фазы $(I_a)_0 = k/(\mu_a \rho_a)$, то окончательно (при $k = k^{\wedge}$) находим

$$x_a = y_a \frac{I}{I_a} \cdot \frac{(I_a)_0 - I'}{I' - I}. \quad (48)$$

В. Способ разбавления. Этот метод основан на разбавлении пробы нейтральной средой в n раз с известным массовым коэффициентом поглощения μ'_p . Концентрация x_a анализируемой фазы при этом уменьшится и поэтому снизится интенсивность реперной линии определяемой фазы:

$$I_p = k \frac{x_a}{\rho_a [\mu^* + (n-1)\mu'_p]}, \quad (49)$$

где μ^* – массовый коэффициент поглощения пробы, ρ_a – плотность определяемой фазы. Учитывая, что для смеси интенсивность линии определяемой фазы равна $I_a = kx_a / (\rho_a \mu_a^*)$, а для чистой фазы $(I_a)_0 = k / (\rho_a \mu_a^*)$, то решение этой системы уравнений совместно с (50) дает

$$x_a = (n-1) \frac{\mu'_p I_p I_a}{\mu^* (I_a)_0 (I_a - I_p)}. \quad (50)$$

Погрешность в определении концентрации уменьшается, если $\mu'_p > \mu_a^*$, поэтому пробу следует разбавлять средой с большей плотностью.

Г. Фазовый анализ при наложении интерференционных линий определяемых фаз. В некоторых случаях невозможно получить линии определяемой фазы без наложения других линий, в частности, линий стандартного вещества. Тогда измеряют суммарную интенсивность наложенной линии I_i и относят ее к интенсивности хорошо разрешенной линии стандартного вещества I_1 . Так как интенсивность i -ой линии стандартного вещества пропорциональна интенсивности 1-ой линии стандартного вещества, можно считать, что

$$I_i = (I_i)_a + (I_i)_{st} = (I_i)_a + b(I_1)_{st}, \quad (51)$$

или

$$\frac{I_i}{(I_1)_{st}} = \frac{(I_i)_a + b(I_1)_{st}}{(I_1)_{st}} = kx_a + b, \quad (52)$$

где x_a – массовая доля анализируемой фазы. Для проведения анализа необходимо построить калибровочную прямую, то есть нужно получить дифрактограммы, как минимум, трех эталонных смесей.

Д. Метод измерения отношений интенсивностей анализируемых линий. Этот метод применим для анализа многофазных смесей, когда все компоненты являются кристаллическими фазами. Измеряют интенсив-

ность анализируемых (реперных) линий I_1, I_2, \dots, I_n (по одной для каждой фазы). Составляют систему $(n-1)$ уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{I_1}{I_2} &= k_{12} \frac{x_1}{x_2}, \\ \frac{I_2}{I_3} &= k_{23} \frac{x_2}{x_3}, \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{I_{n-1}}{I_n} &= k_{n-1,n} \frac{x_{n-1}}{x_n} \end{aligned} \quad (53)$$

где x_1, x_2, \dots, x_n массовые доли фаз. Кроме системы (54) имеем нормировочное уравнение $\sum_1^n x_i = 1$, то есть всего n уравнений. Коэффициенты $k_{i-1,i}$ определяют съемкой смесей с известным содержанием фаз. Решая совместно систему (54) и нормировочное уравнение, находят относительное содержание всех фаз.

Е. Метод измерения массового коэффициента поглощения. Так как в однофазном случае $(I_i)_0 = k_i / (\rho_i \mu_i^*)$, а для смеси $I_i = k_i x_i / (\rho_i \mu_i^*)$, то для отношения интенсивностей имеем:

$$\frac{I_i}{(I_i)_0} = x_i \frac{\mu_i^*}{\mu^*}, \quad (54)$$

где μ^* – коэффициент поглощения образца, μ_i^* – коэффициент поглощения i -ой фазы. Определив коэффициент поглощения данного образца μ^* и интенсивность линий I_i i -ой фазы можно определить ее массовую долю x_i . Значения $(I_i)_0$ и μ_i^* находят из измерений на эталонном образце из чистой фазы.

Для экспериментального определения μ^* можно использовать держатель образца в виде небольшой кюветы, дно которой изготовлено из поликристаллической пластинки, дающей довольно интенсивную дифракционную картину одновременно с дифракционной картиной образца, заполняющего кювету. Поглощение определяется по изменению интенсивности выбранной интерференционной линии (лучше под большим углом θ) от этой пластины до и после заполнения кюветы анализируемой пробой. Погрешность определения μ^* этим методом составляет 2-3%.

Ж. Метод «внешнего стандарта» (независимого эталона). Этот метод применяется в тех случаях, когда исследуемый образец нельзя превратить в порошок.

Внешний стандарт устанавливают либо на кювете, содержащей исследуемую пробу, либо осуществляют периодическую съемку эталонного вещества. Как и в предыдущем методе строят градуировочный график для определенной пары дифракционных линий. Для этого производят съемку смесей с известным содержанием фазы и промеряют интенсивности линий образца I_a и эталона I_s . Незвестное содержание фазы определяется по градуировочному графику $x_a=f(I_a/I_s)$ из отношения интенсивностей I_a/I_s .

Погрешность метода независимого эталона весьма небольшая, в наиболее благоприятных случаях она достигает 0,5-1%.

При анализе методом независимого эталона количество фаз, присутствующих в смеси, не имеет значения. Однако если изменение фазового состава смеси сопровождается значительным изменением ее коэффициента поглощения, то рассматриваемый метод неприменим. Это объясняется тем, что интенсивность линий эталона не зависит от коэффициента поглощения образца и, следовательно, остается постоянной. Метод внешнего стандарта целесообразно использовать в тех случаях, когда требуется проведение серийных исследований с большой экспрессностью и анализируемые образцы имеют качественно однородный и сравнительно постоянный количественный состав.

§ 3. Погрешности количественного фазового анализа.

Погрешности количественного фазового анализа можно разделить на три группы: погрешности метода; погрешности, связанные с подготовкой образца; аппаратурные погрешности.

Погрешности метода анализа (систематические):

- 1) неточный учет коэффициента поглощения образца;
- 2) неточный учет наложения интерференционных линий;
- 3) кристаллохимическое различие анализируемых фаз в исследуемых пробах и эталонных смесях, использованных для построения градуировочных графиков;
- 4) неточное построение градуировочного графика.

Погрешности, связанные с подготовкой образца (случайные):

- 5) отбор пробы;
- 6) невозпроизводимость состояния образца (погрешности из-за эффекта экстинкции, микроискажений, текстуры, микропоглощения);
- 7) флуктуация числа кристаллитов, принимающих участие в отражении;
- 8) неравномерное распределение введенного стандарта в образце.

Аппаратурные погрешности:

- 9) случайные погрешности счета;

10) случайные погрешности, вносимые нестабильностью интенсивности излучения и работы схемы (дрейфом);

11) систематические погрешности потерь счета вследствие недостаточного временного разрешения детектора и измерительной схемы;

12) систематические погрешности нелинейности счетно-усредняющего устройства.

Среди погрешностей первой группы особенно существенной является погрешность (1), связанная с неточным учетом коэффициента поглощения. Наиболее точный учет коэффициента поглощения обеспечивает метод внутреннего стандарта, но из-за его трудоемкости чаще обращаются к другим методам. Наибольшие значения погрешности (1) характерны для метода внешнего стандарта.

Погрешность (2) исключают либо, подбирая аналитические линии, свободные от наложения, либо используя метод, учитывающий наложение линий. Погрешность (3) может быть уменьшена соответствующим подбором эталонных смесей. Уменьшение погрешности (4) достигается путем многократного (более 5 раз) построения каждой точки градуировочного графика.

Все погрешности второй группы являются случайными. Отобранная проба должна быть представительной, так как с неоднородностью состава образца связана погрешность (5). Эта ошибка тем больше, чем меньше облучаемый объем образца. Влияние погрешности (6) зависит от степени измельчения исследуемого порошка. Размеры зерен образца должны находиться в пределах от 5 до 25 мкм и не должны превышать 40 мкм. При таком размере частиц экстинкция и микропоглощение практически не сказываются. Измельчение порошка желательно проводить в условиях, уменьшающих возникновение микроискажений. В частности, некоторые вещества можно растирать не в сухом виде, а в химически нейтральной жидкости. Напиленные порошки сплавов металлов отжигают в вакууме или инертной атмосфере. Существенное влияние на распределение интенсивности рефлексов оказывает текстура. Когда частицы порошка имеют форму пластинок или иголок, при изготовлении образца может возникнуть предпочтительная ориентация частиц. Для устранения этого эффекта добиваются сильного измельчения частиц, а полученный порошок помещают в кювету держателя образца без уплотнения. Ровную поверхность получают, снимая излишки порошка лезвием бритвы. Погрешность (7) уменьшают путем вращения плоского образца вокруг нормали к его поверхности. Погрешность (8) зависит от тщательности перемешивания пробы с эталоном. Равномерное распределение эталона достигается длительным перемешиванием взвеси частиц в нейтральной жидкости с последующим ее испарением.

Третья группа погрешностей (аппаратурные) особенно существенна при определении фаз с её малым содержанием в образце. Для уменьшения погрешности счета (9) нужно увеличивать светосилу прибора, то есть применять широкие и высокие щели; увеличивать время измерения; снижать уровень фона, то есть улучшать монохроматизацию излучения. Запись дифрактограммы желательно проводить в дискретном режиме, то есть по точкам. При съемке спектра в непрерывном режиме следует использовать большую постоянную времени и малую скорость вращения счетчика. Погрешности счета (9) и нестабильности (10) определяют совместно путем многократной съемки на одном и том же образце. Погрешность нестабильности (10) возрастает при измерении интенсивности линии на сильном фоне. Дрейф схемы дифрактометра, который может достигать 1,5% за 1 час, учитывают периодической съемкой эталонного образца. Определить погрешности (11) и (12) можно путем измерения интенсивности различных рефлексов при изменении светосилы прибора, то есть при различных щелях.

Выбор метода фазового анализа зависит от конкретных образцов, необходимой точности и экспрессности. Правильным подбором режима и геометрии съемки, тщательным приготовлением образцов и многократными измерениями можно значительно снизить погрешности, доводя их до 1-2%.

§ 4. Практическая часть.

1. Получить у преподавателя или инженера порошки двух известных соединений. Снять для каждого вещества дифрактограммы и по ним выбрать линии, по интенсивности которых будет определяться фазовый состав смесей.

2. Приготовить эталонные смеси с заданным массовым соотношением двух фаз. Рекомендуемые соотношения: фаза *A* – 20%, 40%, 60%, 80%; фаза *B* – 80%, 60%, 40%, 20%, соответственно. Получить рентгенограммы эталонных смесей в выбранной области углов дифракции. Рассчитать интенсивности соответствующих рефлексов эталонных смесей и построить график зависимости относительной интенсивности линии анализируемой фазы от ее содержания (массовой доли). По полученному графику оценить соотношение коэффициентов поглощения анализируемых фаз.

3. Приготовить образец с произвольным соотношением фаз, снять дифрактограмму и определить относительное содержание фаз.

4. Проанализировать полученные результаты и оценить погрешность измерений. Исходя из особенностей предложенных веществ и экспери-

ментальных возможностей, попытаться выбрать оптимальный метод количественного фазового анализа.

Контрольные вопросы

1. Учет поглощения в плоском образце при количественном фазовом анализе.
2. Методы количественного определения содержания фаз в образцах.
3. Требования к процедуре проведения количественного фазового анализа.
4. Подготовка пробы для количественного фазового анализа.
5. Погрешность количественного фазового анализа.

Работа 5.

Прецизионное определение периодов элементарной ячейки.

Метод порошков в обычном варианте и большинство методов исследования монокристаллов позволяют определить периоды решетки кристаллических веществ с невысокой точностью (погрешность $\sim 0,1\%$). В то же время существует большой круг задач, связанных с изучением твердого тела, для решения которых нужно предельно точное определение периодов решетки. К числу таких задач относятся, например, изучение природы межатомной связи в твердых телах, характеристик твердых растворов, влияние облучения на материалы, остаточных внутренних напряжений, плотности и коэффициентов термического расширения. Под точными, или *прецизионными* измерениями, подразумеваются такие определения параметров решетки, точность которых составляет $\leq 0,01\%$.

§ 1. Относительная погрешность определения межплоскостных расстояний.

Из условия Вульфа-Брэгга (6) легко получить, что относительная погрешность измерения межплоскостных расстояний d равна:

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta. \quad (55)$$

Из соотношения (56) следует, что при одной и той же погрешности определения угла дифракции $\Delta \theta$ относительная погрешность $\Delta d/d$ стремится к нулю при $\theta \rightarrow 90^\circ$.

§ 2. Источники погрешностей в определении межплоскостных расстояний.

В методе порошков можно выделить три рода ошибок, приводящих к погрешностям в определении межплоскостных расстояний:

- 1) погрешности измерения, связанные с определением положения дифракционной линии на рентгенограмме;
- 2) погрешности, обусловленные геометрией съемки;
- 3) погрешности, обусловленные физическими факторами.

Погрешности первого рода являются случайными, второго и третьего родов – систематическими.

Заметим, что одна и та же процедура может одновременно содержать и случайные, и систематические погрешности. С учетом этого, погрешности в определении межплоскостных расстояний могут быть классифицированы другим способом.

1. Случайные ошибки:

а) субъективные ошибки при чтении замеров и установлении положения линии;

б) ошибки аппаратуры: непредвиденные изменения настройки приборов, температуры, настройки электронной схемы, положения щелей, угловые смещения, сдвиги счетчика, изменения напряжения сети, а также режима работы рентгеновской трубки, статистические ошибки в дифрактометрах;

в) ошибки процесса измерения: особенности изготовления образца, его состояние и наличие примесей, а также с процесс нахождения периода решетки.

2. Систематические ошибки:

а) субъективные ошибки измерения кривизны и профиля линий, связанные с различием положений центра тяжести и максимума линий, смещением соседних линий (наложением кривых интенсивности);

б) ошибки аппаратуры: износ, старение аппаратуры, влияние конструкции и метода съемки, эксцентриситет образца, неточность фокусировки, наклон первичного пучка лучей, преломление рентгеновских лучей в образцах;

в) ошибки процесса измерения: неточные шкалы приборов, неточности в экстраполяционных функциях, зависимость поправки на преломление от состояния кристаллов, неопределенность длины волны, асимметрия спектральных линий.

Если случайные погрешности не зависят от значения угла дифракции θ , то систематические погрешности имеют угловую зависимость.

А. Систематические погрешности дифрактометров.

Наличие систематических погрешностей приводит к смещению определяемого центра тяжести дифракционной линии от истинного значения.

1. Отклонение поверхности плоского образца от фокусирующей поверхности. Смещение центра тяжести $\Delta\theta_c = -(\gamma^2 \text{ctg}\theta)/12$, где γ – горизонтальная расходимость рентгеновского излучения. Погрешность определения межплоскостного расстояния: $\Delta d/d \sim \text{ctg}^2\theta \sim \cos^2\theta$.

2. Смещение плоскости образца от оси гониометра на s . Смещение центра тяжести $\Delta\theta_c = (s \cdot \cos\theta)/R$, где R – радиус круга гониометра. Погрешность $\Delta d/d \sim \cos\theta \text{ctg}\theta \sim \cos^2\theta$.

3. Проникновение рентгеновских лучей в глубь образца. Смещение центра тяжести равно $\Delta\theta_c = -\sin 2\theta / (4\mu R)$, где μ – линейный коэффициент поглощения. Погрешность $\Delta d/d \sim \sin 2\theta \operatorname{ctg} \theta \sim \cos^2 \theta$.

4. Неточная установка нулевого положения счетчика. Погрешность $\Delta d/d \sim \operatorname{ctg} \theta$.

5. Вертикальная расходимость первичного и дифрагированного излучений. Смещение центра тяжести $\Delta\theta_c = Q_1 \operatorname{ctg} 2\theta + Q_2 \operatorname{cosec} 2\theta$, где

$Q_1 = \frac{H_f^2 + H_c^2 + 2H_p^2}{48R^2}$, $Q_2 = \frac{H_p^2}{24R^2}$, H_f , H_p , H_c – высота проекции фокуса трубки, освещенной части образца и щели счетчика соответственно.

Погрешность $\frac{\Delta d}{d} = -\frac{Q_1 + Q_2}{2} \sin^2 \theta$.

6. Неоднородное расширение профиля дифракционной линии из-за спектральной дисперсии (большее уширение со стороны высоких значений θ и меньшее – со стороны низких значений θ). Дисперсия определяется выражением $\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{1}{2d \cos \theta} = \frac{\operatorname{tg} \theta}{\lambda}$. Погрешность: $\Delta d/d \sim \operatorname{tg}^3 \theta$.

7. Искажение формы линии из-за изменения множителей Лоренца и поляризации (см. Работа №3 §1) в пределах дифракционной линии. Погрешность: $\Delta d/d \sim \operatorname{tg}^3 \theta$.

Как видно, первые четыре погрешности пропорциональны $\cos^2 \theta$ и уменьшаются с ростом угла θ . Последние три погрешности не уменьшаются с приближением θ к 90° и должны вычисляться: пятая – для данной геометрии съемки, последние две – для каждой линии дифрактограммы.

§ 3. Прецизионные методы определения межплоскостных расстояний.

Прецизионные методы исследования кристаллов можно условно разделить на три группы:

а) использование значений межплоскостных расстояний, определенных из углов прецизионной области;

б) уменьшение погрешности в результате применения точной экспериментальной техники;

в) использование методов графической или аналитической экстраполяции.

Очевидно, что при конкретных исследованиях экспериментатор не пытается провести подобную классификацию методов и в большинстве

случаев при проведении измерений использует одновременно различные методы, причисляемые к той или иной группе.

В этой работе мы рассмотрим первую и третью группу прецизионных методов определения периодов кристаллической решетки.

§ 4. Прецизионная область углов.

Из условия Вульфа-Брэгга (6) следует, что погрешность в определении межплоскостного расстояния d , а следовательно, и любых других размеров элементарной ячейки зависит от точности данных об угле дифракции θ и длине волны λ . Многие длины волн характеристического излучения известны с погрешностью 0,002% (1:50 000). Однако длины волн $\text{Cu-}K_{\alpha}$ и $\text{Fe-}K_{\alpha}$ промерены с погрешностью 0,0005% (1:200 000). Очевидно, что периоды решетки не могут быть определены с точностью, превышающей точность измерения длины волны. Отметим, что выражение (56) получено без учета погрешности в определении длины волны.

Как следует из соотношения (56), при данном значении угла дифракции θ погрешность $\Delta d/d$ тем меньше, чем точнее определяется брэгговский угол. Из выражения (56) легко получить, что если $\Delta\theta \leq 0,05^{\circ}$, то при углах $\theta > 60^{\circ}$ погрешность $\Delta d/d \leq 0,01\%$. Поэтому, область углов $\theta > 60^{\circ}$ называется *прецизионной*. В этой области и следует получать дифракционные линии при точных определениях периодов решетки. Расположения дифракционных линий в прецизионной области углов добиваются подбором длины волны характеристического рентгеновского излучения.

§ 5. Графические методы экстраполяции.

Увеличение точности измерений связано с уменьшением случайных ошибок и с учетом систематических погрешностей. Анализ систематических погрешностей (см. § 2) показывает, что большинство этих погрешностей стремятся к нулю при $\theta = 90^{\circ}$. Экспериментально измерить межплоскостное расстояние, отвечающее этому углу, невозможно; поэтому его находят экстраполяцией, используя значения d , найденные из измерений линий, регистрируемых на дифрактограммах.

Метод графической экстраполяции основан на изучении зависимости от угла θ систематических погрешностей определения межплоскостных расстояний d и подборе такой экстраполяционной функции, чтобы эта зависимость была линейной.

При применении этих методов величина периода решетки a определяется не по одной, а по нескольким линиям на рентгенограмме. В общем случае расчет ведется в следующей последовательности:

- а) определяют период решетки a по нескольким линиям;
- б) строят график зависимости между величинами периода решетки a и функцией от θ ;
- в) полученный график аппроксимируют прямой и экстраполируют к $\theta=90^\circ$.

Различными исследователями было предложено несколько экстраполяционных функций, в зависимости от метода съемки рентгенограммы и учитывающие различные систематические погрешности. Выбор метода экстраполяции определяется также расположением линий на рентгенограмме исследуемого вещества.

Наиболее употребляемы следующие методы:

Экстраполяция с использованием функции $\cos^2 \theta$. Эту экстраполяцию проводят при определении периодов решетки с помощью дифрактометра, так как большинство инструментальных погрешностей пропорционально этой функции (см. § 2). Применение этого метода дает хорошие результаты, когда на рентгенограмме имеется 4-5 линий в интервале $\theta=60\div 80^\circ$ и есть хотя бы одна хорошо определяемая линия с углом $\theta > 80^\circ$. Если эти условия соблюдены, то относительная погрешность может составить $\Delta a/a = \pm 0,0002$.

Экстраполяция с использованием функции $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$.

В этой функции не учитывается погрешность эксцентриситета, так как в современных камерах он автоматически устраняется. Зависимость $0,5(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$ была выведена для цилиндрических образцов со средним поглощением при экспоненциальном распределении интенсивности в фокусе трубки. Эта функция при указанных условиях линейна в интервале углов θ от 30° до 90° . Рассматриваемую экстраполяцию удобно проводить в тех случаях, когда на рентгенограмме имеется достаточное число линий при углах $\theta > 30^\circ$, что в принципе позволяет провести более точную экстраполяцию, чем по $\cos^2 \theta$.

Кроме того, этот метод применим для кристаллов некубических систем. Если в интервале углов $\theta = 30^\circ \div 90^\circ$ имеется несколько отражений от плоскостей с индексами $(h00)$, $(0k0)$, $(00l)$, то строят два или три экстраполяционных графика в зависимости от функции $0,5(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$ для определения параметров решетки a , b и c . В других случаях можно использовать, например, для поликристаллов тетрагональной и гексагональной сингоний, графический метод по-

следовательных приближений. Сначала, после индцирования рентгенограммы, вычисляют некоторое приближенное значение a/c . Затем, используя это отношение, проводят экстраполяцию для a_0 по отражениям с большими индексами hk и для c_0 по отражениям с большими индексами l . Экстраполированные значения a_0 и c_0 используют для уточнения значения a/c . Экстраполяцию повторяют до тех пор, пока значения a_0 и c_0 не станут оставаться постоянными.

Экстраполяция с использованием функций: а) $(\pi^2 - \theta)\text{ctg}\theta$, б) $\text{tg}2\theta \cdot \text{ctg}\theta$. Эти экстраполяционные функции рекомендуется использовать для рентгенограмм, полученных в фокусирующих симметричных цилиндрических камерах обратной съемки.

Основным недостатком графических методов экстраполяции является то обстоятельство, что нельзя подобрать экстраполяционную функцию, исключаящую все систематические погрешности. Существенно ограничивает область применения графических методов экстраполяции и тот факт, что они могут быть использованы, в основном, для определения периодов решетки кубических кристаллов.

§ 6. Аналитические методы экстраполяции.

В основе аналитических методов экстраполяции лежат статистические методы оценки числовых параметров, такие как *метод максимального правдоподобия*, *метод моментов*, *метод наименьших квадратов*. Из перечисленных методов наиболее широкое распространение получил метод наименьших квадратов. Это связано с тем фактом, что этот метод может использоваться, в отличие от других, и в тех случаях, когда случайные наблюдения не обязательно одинаково распределены и независимы.

В случае определения параметров кристаллической решетки суть метода наименьших квадратов можно сформулировать следующим образом: необходимо подобрать такие параметры элементарной ячейки, чтобы сумма квадратов случайных отклонений была наименьшей:

$$\sum_i ((\sin^2 \theta_i)_{\text{расч}} - (\sin^2 \theta_i)_{\text{измер}})^2 \rightarrow \min, \quad (56)$$

где $(\sin^2 \theta_i)_{\text{расч}}$ и $(\sin^2 \theta_i)_{\text{измер}}$ – теоретические и экспериментальные значения $\sin^2 \theta$ для данного рефлекса, соответственно.

Рассмотрим реализацию метода наименьших квадратов для кристаллов кубической сингонии – метод Когена. Из изложенного в § 2 следует, что большинство погрешностей определения межплоскостного расстояния d линейно зависит от $\cos^2 \theta$ и поэтому относительная ошибка может быть представлена приближенной формулой:

$$\frac{\Delta d}{d} = D' \cos^2 \theta, \quad (57)$$

где D' – постоянная величина для данной дифрактограммы.

Возведем условие (6) в квадрат и прологарифмируем:

$$2 \lg d = 2 \lg(n\lambda / 2) - \lg \sin^2 \theta. \quad (58)$$

Продифференцируем выражение (59), считая $\lambda = \text{const}$ (длины волн характеристических излучений, используемых в РСА, известны с большой степенью точности):

$$2 \frac{\Delta d}{d} = - \frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta}. \quad (59)$$

Подставим в (60) значение $\Delta d/d$ (58):

$$2D' \cos^2 \theta = - \frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} \quad (60)$$

или

$$\Delta \sin^2 \theta = -2D' \cos^2 \theta \sin^2 \theta = -D \sin^2 2\theta, \quad (61)$$

где $D = D'/2$. Погрешность может быть любого знака, поэтому

$$\Delta \sin^2 \theta = \pm D \sin^2 2\theta. \quad (62)$$

С учетом выражения (6) перепишем квадратичную форму для кубической сингонии (11) следующим образом:

$$\sin^2 \theta = A(h^2 + k^2 + l^2). \quad (63)$$

Так как $A = \lambda^2 / (4a^2)$ экспериментально определяется с погрешностью, то уравнение (64) перепишем следующим образом:

$$\sin^2 \theta - \Delta \sin^2 \theta = A(h^2 + k^2 + l^2). \quad (64)$$

Подставляя в уравнение (65) выражение (63) получим:

$$\sin^2 \theta = A(h^2 + k^2 + l^2) + D \sin^2 2\theta. \quad (65)$$

Обозначим $\alpha = h^2 + k^2 + l^2$ и $\delta = \sin^2 2\theta$. Уравнение (66) перепишется следующим образом:

$$\sin^2 \theta = \alpha A + \delta D. \quad (66)$$

Полученное уравнение связывает известное значение α с экспериментально определяемым значением θ при условии, что присутствуют только систематические погрешности. Так как имеются также и случайные погрешности, то обе части выражения (67) не могут быть тождественно равны и для i -ой интерференционной линии

$$\sin^2 \theta_i - \alpha_i A - \delta_i D = \varepsilon_i, \quad (67)$$

где ε_i – случайная погрешность.

Согласно методу наименьших квадратов, наиболее точными оценками параметров A и D являются такие, которые делают минимальной сумму квадратов случайных погрешностей. Возводя в квадрат обе части уравнения (68) и суммируя по всем рефлексам, получим:

$$\sum_i (\sin^2 \theta_i - \alpha_i A - \delta_i D)^2 = \sum_i \varepsilon_i^2. \quad (68)$$

Чтобы $\sum_i \varepsilon_i^2$ была минимальной, первые производные по A и D должны быть равны нулю:

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

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

Раскрывая скобки и группируя члены, получим систему так называемых *нормальных уравнений*:

$$\begin{cases} A \sum_i \alpha_i^2 + D \sum_i \alpha_i \delta_i = \sum_i \alpha_i \sin^2 \theta_i \\ A \sum_i \alpha_i \delta_i + D \sum_i \delta_i^2 = \sum_i \delta_i \sin^2 \theta_i \end{cases}. \quad (69)$$

Решая систему уравнений (70), определяем A и D . Так как $A = \lambda^2 / (4a^2)$, можно определить период решетки a .

При определении a из системы уравнений (70) считают, что все значения α_i , полученные из расчета линий с различными углами θ_i , равноправны. Для учета того, что промер более интенсивных линий проводят с большей точностью, а значения α_i , вычисленные из линий с большими θ , более достоверны, каждой точке желательно придать определенный вес. Подходящей функцией может быть $I_i \operatorname{tg} \theta_i$, где I_i – относительная интенсивность линии под углом θ_i .

Метод Когена легко распространяется и на некубические кристаллы. В этом случае используют соответствующие *квадратичные формы*, вместо квадратичной формы кубической сингонии (11). При этом число нормальных уравнений возрастает. Также можно использовать при вычислениях методом Когена другие экстраполяционные функции. Из вышеизложенного видно, что в методе Когена, как и в случае графической экстраполяции, учитываются одновременно не все систематические погрешности.

§ 7. Практическая часть.

Провести прецизионное определение методами графической и аналитической экстраполяции периода решетки по рентгенограмме вещества, полученной при выполнении работы № 2.

При графической экстраполяции нанести на график значения периода решетки в зависимости от соответствующего аргумента (см. § 5 этой работы) показав разброс результатов, определяемый ошибкой измерений (56) (погрешность определения угла дифракции $\Delta\theta$ принять равной $0,05^\circ$) и провести экстраполяционную прямую. Аппроксимировать полученную зависимость к $\theta = 90^\circ$ и найти a_0 . Оценить точность определения параметра решетки Δa_0 можно по формуле (17).

Результаты работы представить в виде графиков и таблицы (табл. 4).

Используя метод Когена, провести аналитическую экстраполяцию результатов, полученных в работе №2.

Провести сравнительный анализ полученных результатов. Оценить эффективность использованных прецизионных методов определения параметра ячейки.

Таблица 4.

№	hkl	a	θ	$(\pi^2 - \theta)\text{ctg}\theta$	$\text{tg}2\theta \cdot \text{ctg}\theta$	$\cos^2\theta$	$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right)$	Δa
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Контрольные вопросы.

1. Прецизионные области углов.
2. Систематические погрешности дифрактометров.
3. Подбор оптимальной длины излучения для прецизионных измерений.
4. Методы графической экстраполяции.
5. Аналитический метод экстраполяции.
6. Рассмотреть применение метода Когена для поликристаллов тетрагональной, гексагональной и ромбической сингоний.